



# Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique

Anouk Perret

## ► To cite this version:

Anouk Perret. Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0042 . tel-01247465

**HAL Id: tel-01247465**

**<https://theses.hal.science/tel-01247465>**

Submitted on 4 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

**Thèse** Présentée par

**Anouk PERRET**

Pour obtenir le grade de docteur délivré par : INSA de Lyon

Soutenue le **13 Mai 2015**

**Méthodologie de caractérisation  
microstructurale 3D de matériaux poreux  
structurés pour la thermique**

**THESE dirigée par :**

**Madame Geneviève FORAY**  
**Monsieur Eric MAIRE**

Maitre de conférences, MATEIS  
Directeur de Recherches, MATEIS

**RAPPORTEURS :**

**Monsieur Christophe MARTIN**  
**Monsieur Arnaud RIGACCI**

Directeur de Recherches, SIMAP  
Maitre-Assistant, PERSEE Mines Paristech

**JURY :**

**Monsieur Christophe MARTIN**  
**Monsieur Arnaud RIGACCI**  
**Monsieur Ovidiu ERSEN**  
**Monsieur Bernard YRIEIX**  
**Monsieur Eric MAIRE**  
**Madame Karine Masenelli-Varlot**  
**Madame Geneviève FORAY**

Directeur de Recherches, SIMAP  
Maitre-Assistant, PERSEE Mines Paristech  
Professeur, IPC MS Strasbourg  
Ingénieur Chercheur, EDF Les Renardières  
Directeur de Recherches, MATEIS  
Professeur, MATEIS  
Maitre de conférences, MATEIS



## **Résumé en Français**

Depuis 30 ans, les exigences réglementaires en matière d'isolation thermique des bâtiments augmentent sans cesse. Pour mieux isoler, et conserver la surface habitable et la valeur patrimoniale, il est nécessaire d'augmenter les performances des isolants thermiques. Si les meilleurs systèmes classiques d'isolant atteignent désormais des conductivités thermiques proches de  $30 \text{ mW}/(\text{m.K})$ , les matériaux supers isolants à pression atmosphérique affichent moins de  $18 \text{ mW}/(\text{m.K})$  et sont à base d'aérogels de silice. Cette matière première doit ses excellentes performances thermiques, à d'une part la taille de ces nanopores inférieure à  $70 \text{ nm}$ , et d'autre part leur très forte quantité. Ceci induit par contre de très faibles propriétés mécaniques, les systèmes super isolants formulés avec des aérogels sont donc toujours des composites : empilement granulaire entre 2 plaques, mat 3D de fibres imprégnés de sol-gel, empilement granulaire faiblement lianté. Pour développer l'optimisation de ces formulations, il est nécessaire de disposer d'outils de caractérisation microstructurales multi-échelles dédiés aux aérogels et au suivi pas à pas des étapes d'élaboration post synthèse. Ce travail de thèse a pour objectif de les mettre en place et de les valider. Les matériaux supports de cette thèse, développés dans le cadre des projets ADEME SIPABAT et SIPAMONT, sont des aérogels de silice hydrophobes granulaires et deux formulations liantées en phase aqueuse. Ces formulations architecturées, par une faible fraction volumique de liant organique de taille nanométrique, se distinguent par la taille et le type de surfactant employé, et les performances tant thermiques que mécaniques obtenues.

Tout d'abord, le réseau poreux de silice à l'échelle nanométrique a été imagé et caractérisé par tomographie électronique. Les données quantitatives obtenues ont été associées aux mesures globales classiques telles que la porosimétrie au mercure et la sorption d'azote. Cette partie vise à fournir une distribution en taille de pores, particules et agrégats, destinée à alimenter des modèles thermo-mécaniques. Dans un second temps, l'empilement granulaire des aérogels non liantés a été étudié par tomographie aux rayons X. Les résultats de compacité, les morphologies des réseaux de pores, et de grains ont été couplés aux mesures de masse volumique et de porosité inter-granulaire afin de dégager un lien entre microstructure de l'empilement granulaire et conductivité thermique mesurée. Enfin, les interactions aérogels de silice/liant sont imagées étape par étape, tout au long de l'élaboration du composite, en utilisant l'ESEM wet-stem. Cette technique est particulièrement adaptée pour observer les phénomènes mis en jeu lors du passage liquide/solide de formulation complexes impliquant des surfactants. Un protocole d'observation de formulation binaire ou ternaire est proposé et décrit. Une méthodologie quantitative permet ensuite de s'assurer que le surfactant employé induit bien d'une part une dispersion homogène des aérogels, et d'autre part un réseau texturé de liant. Pour conclure, les propriétés thermiques et mécaniques sont mesurées sur les composites référence et des composites innovants avec une étude détaillée des microstructures formées en synergie. Des pistes d'optimisation matériau par opacification intra-granulaire des aérogels sont proposées, un nouveau surfactant est infirmé. Les outils développés valident ainsi leur pertinence pour assurer la qualification des futures formulations de matériaux super isolants.



# Sommaire général

---

Introduction générale	page 1
Chapitre I : Etat de l'art	page 3
Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation multi-echelles	page 36
Chapitre III : Caractérisation des aérogels de silice a l'échelle nanométrique	page 86
Chapitre IV : Relation Microstructure de l'empilement / Conductivité	page 112
Chapitre V : interactions liant / tensioactifs / aérogels de silice	page 137
Chapitre VI : Caractérisations de composites super isolants	page 154
Conclusion générale	page 182
Annexes	page 187

## Chapitre I : Etat de l'art

I.	L'isolation thermique actuelle.....	5
I.1	Marché actuel, contexte.....	5
I.2	La conductivité d'un matériau.....	7
I.2.1	La conduction solide.....	8
I.2.2	La conduction gazeuse .....	8
I.2.3	Le rayonnement .....	9
I.3	L'épaisseur optimale du matériau isolant, point de vue financier.....	9
II.	L'avenir de l'isolation, super-isolants.....	10
II.1	Panneaux Isolants sous Vide (PIV).....	12
II.2	Les supers isolants à pression atmosphérique : SIPA dans le bâtiment.....	13
II.2.1	Les aérogels de silice, une matière première pour systèmes super isolants .....	13
II.2.2	Caractéristiques des aérogels de silice hydrophobes séchés en évaporatif .....	19
II.2.3	Matériaux super isolants à base d'aérogels .....	20
III.	Les techniques de caractérisation et leurs interprétations.....	23
III.1	Adsorption/désorption d'azote : BET .....	23
III.2	Porosimétrie au mercure.....	25
III.2.1	Mesure de distribution en taille de pores .....	25
III.2.2	Extraction de propriétés mécaniques .....	27
III.3	Microscopie électronique et Tomographie électronique .....	27
III.3.1	La microscopie électronique en transmission (MET) .....	28
III.3.2	La tomographie électronique .....	29
III.4	Microscopie environnementale <i>in situ</i> : ESEM Wet Stem .....	30
IV.	Conclusion .....	31
V.	REFERENCES .....	33

## Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation multi-échelles

I.	Matériaux .....	39
I.1	Choix des matières premières et des composites.....	39
I.2	Aérogels.....	41
I.3	Latex .....	44
I.4	Tensioactifs.....	45
I.5	Résumé sur les matières premières de référence.....	46
I.6	Formulations innovantes.....	46
I.6.1	Autre tensioactif, un siloxane,.....	46
I.6.2	Opacification.....	47
II.	Elaboration du composite et propriétés principales.....	48
II.1	Elaboration .....	48
II.1.1	Le protocole.....	48
II.1.2	Les suivis réalisés .....	49
II.1.3	Les formulations de référence .....	50
II.2	Vers des Matériaux structurés multi-échelles.....	51
II.3	Propriétés d'usage des deux formulations composite de référence .....	53
III.	Analyse microstructurale.....	53
III.1	Pycnométrie et Porosimétries .....	53
III.1.1	Masses volumiques des échantillons .....	53
III.1.2	Adsorption/Désorption d'azote : BET , BJH .....	57
III.1.3	Porosimétrie au mercure.....	63
III.2	Microscopies : ESEM et ESEM Wet stem.....	68
III.2.1	Principe .....	68
III.2.2	Conditions Expérimentales.....	68
III.2.3	Résultats ESEM Wet-stem .....	70
III.3	Tomographies.....	70
III.3.1	Tomographie dans un MET.....	70
III.3.2	Tomographie aux rayons X .....	72
IV.	Test mécanique .....	74

IV.1	Pré-étude mécanique .....	74
IV.2	Flexion 4 points [ASTM C1341-13, C1674] .....	74
IV.2.1	Géométrie et protocole.....	74
IV.2.2	Analyse et dépouillement .....	75
IV.2.3	Pré-étude sur une géométrie commune en mécanique et thermique.....	76
V.	Analyse thermique .....	77
V.1	Plaque chaude gardée .....	78
V.2	Micro-fluxmètre .....	79
V.2.1	Principe.....	79
V.2.2	Mesures sur empilement granulaire .....	79
V.2.3	Mesure sur composites granulaires liantés .....	80
V.3	Comparaison des appareils .....	80
V.3.1	A matériau identique et protocole identique .....	80
V.3.2	Même référence matériau mais épaisseurs et/ou procédure différente.....	81
VI.	Conclusion .....	82
VII.	Références.....	84

## Chapitre III : caractérisation des aérogels de silice à l'échelle nanométrique

I.	Caractérisations de la porosité d'un échantillon, méthodes globales .....	89
I.1	Caractérisation du volume poreux total.....	89
I.1.1	Masses volumiques des échantillons .....	90
I.1.2	BET, BJH .....	91
I.1.3	Porosimétrie Hg.....	95
II.	Imager le réseau poreux : Etude par tomographie électronique.....	106
II.1	Analyse des résultats en 2D.....	106
II.2	Porosité intra granulaire et tortuosité. Modèle 3D.....	107
III.	Conclusion .....	110
IV.	Références.....	111

## Chapitre IV : Relation microstructure de l'empilement / Conductivité

I.	Matériaux et techniques .....	115
I.1	Matériaux étudiés .....	115
I.2	Tomographie aux rayons X, rappel du protocole .....	115
I.2.1	Acquisition des images .....	115
I.2.2	Volumes étudiés .....	116
II.	Traitement et analyse des images.....	116
II.1	Traitement des images .....	116
II.1.1	Les tomogrammes .....	116
II.1.2	Quantification de la précision sur la fraction volumique en grains.....	117
II.2	Empilements monomodaux .....	118
II.2.1	Analyse des tomogrammes .....	118
II.2.2	Fraction volumique.....	121
II.2.3	Granulométrie .....	122
II.2.4	Tortuosité .....	123
II.3	Empilement bimodal .....	124
II.3.1	Analyse des tomogrammes .....	124
II.3.2	Granulométrie .....	126
II.3.3	Tortuosité .....	127
II.4	Synthèse des microstructures les plus compactes.....	127
II.5	Opacifiants en position intra granulaire.....	128
II.5.1	Analyse des tomogrammes .....	128
II.5.2	Distribution en taille des particules de SiC.....	129
II.6	Résumé des résultats .....	130
III.	Lien empilement granulaire – conductivité thermique.....	130
IV.	Utilisation de modèles d'homogénéisation .....	132
V.	Conclusion .....	135
VI.	REFERENCES .....	136

## Chapitre V : interactions liant / tensioactifs / aérogels de silice

I.	Matériau et techniques .....	139
I.1	Matériaux étudiés .....	139
I.2	Analyse des micrographies ESEM WET-STEM .....	140
II.	Filmification du latex seul.....	141
III.	Influence du tensioactif dans le système latex – tensioactif.....	143
III.1	Etude du système SBA(PMMA) + triton .....	143
III.2	Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803 .....	145
IV.	Influence des aérogels hydrophobes sur la filmification du liant .....	146
IV.1	Etude du système SBA(PMMA) + triton + AEROGELS.....	146
IV.2	Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803+ AEROGELS .....	148
V.	Discussion .....	148
V.1	Rôle du tensioactif dans la formation du film de latex .....	148
V.2	Rôle du tensioactif en présence des aérogels .....	150
VI.	Conclusions.....	152
VII.	Références.....	153

## Chapitre VI : Caractérisations de composites super-isolants

I.	Matériaux et techniques .....	157
I.1	Matériaux .....	157
I.2	Techniques.....	157
II.	Caractérisation microstructurale par tomographie aux rayons X.....	158
II.1	Acquisition et analyse d'un tomogramme de matériau lianté.....	158
II.1.1	Choix du tomographe.....	158
II.1.2	Traitement numérique spécifique pour observer 3 phases : grain + pore + liant 160	
II.2	Analyse des coupes tomographiques composite REFERENCE .....	160
II.2.1	Empilement granulaire .....	160
II.2.2	Le système liant : SBA + tensioactif .....	162
II.3	Analyse des coupes tomographiques de composites INNOVANTS.....	166
II.3.1	Surfactant siloxane .....	166
II.3.2	Aérogel opacifié.....	168
III.	Propriétés mécaniques des composites.....	169
III.1	Etude de la porosité et des propriétés mécaniques des composites liantés à l'échelle nanométrique 169	
III.1.1	Volumes poreux des liantés en porosimétrie Hg .....	169
III.1.2	La constante K déchargement sur les liantés .....	171
III.2	Propriétés mécaniques macroscopiques .....	173
III.2.1	Formulation de référence.....	175
III.2.2	Formulations innovantes.....	175
IV.	Conductivité thermique des barreaux de composite.....	176
IV.1	Formulations de référence .....	176
IV.2	Formulations innovantes.....	177
IV.3	Pertinence des modèles d'homogénéisation pour formuler .....	177
V.	Synthèse sur les différentes formulations. Relation microstructure/ propriétés.....	179
V.1	Synthèse des résultats.....	179



V.2	Critères pertinents.....	180
VI.	Conclusion .....	180



# Introduction générale

---

Pour pallier aux augmentations des exigences en matière d'isolation thermique des bâtiments, il est nécessaire de mieux isoler tout en conservant la surface habitable et la valeur patrimoniale d'un bien. Si les meilleurs systèmes classiques d'isolant atteignent désormais des conductivités thermiques proches de  $30 \text{ mW}/(\text{m.K})$ , les matériaux supers isolants à pression atmosphérique (SIPA) affichent moins de  $18 \text{ mW}/(\text{m.K})$  et sont à base d'aérogels de silice. Ce matériau utilisé comme matière première, élaboré par voie sol-gel et séchage évaporatif, doit ses excellentes propriétés thermiques à la grande proportion ( $>80 \%$ ) de nanopores ( $<70 \text{ nm}$ ) présents dans le réseau de silice. Ceci induit par contre de très faibles propriétés mécaniques. Les systèmes super isolants formulés avec des aérogels sont donc toujours des composites : empilement granulaire entre deux plaques, mat 3D de fibres imprégnés de sol-gel, empilement granulaire faiblement lianté. Dans le cadre de cette étude, les aérogels de silice servent à formuler un SIPA mis en forme par moulage sous pression. L'obtention de plaques SIPA performantes est conditionnée pour partie par le couple liant/tensioactif employé. Pour développer l'optimisation de ces formulations, il est nécessaire de disposer d'outils de caractérisation microstructurales multi-échelles dédiés aux aérogels et au suivi pas à pas des étapes d'élaboration du SIPA. Les étapes de synthèse sol-gel sont exclues de cette étude.

Les matériaux supports de ce travail sont des aérogels de silice hydrophobes sous forme granulaire avec différentes granulométries. Deux formulations SIPA de références distinctes uniquement par leur tensioactif servent au développement des outils. Deux formulations innovantes permettent de montrer leur pertinence.

L'objet de ce travail est de réaliser une caractérisation des matériaux de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique des aérogels de silice et du composite. Pour traiter ce sujet, nous avons adopté la démarche suivante :

- Définir les matériaux et techniques utilisés et leurs adaptations pour ce travail
- Caractériser le réseau poreux des aérogels en décrivant la taille des pores, le volume poreux et la structure tridimensionnelle dans un grain d'aérogel.
- Qualifier et quantifier l'empilement granulaire formé par des aérogels en faisant le lien avec les propriétés thermiques
- Observer et détailler la mise en forme du composite en expliquant les interactions liant/tensioactif/aérogel.
- Proposer des critères pertinents pour faire le lien entre propriétés et microstructures soit au laboratoire soit en industrie.

Pour répondre aux objectifs cités ci-dessus le travail est organisé en six chapitres comme suit :

Dans un premier chapitre, nous dresserons un état des lieux des matériaux et techniques existants dans la littérature permettant de décrire un réseau poreux aux différentes échelles souhaitées. Nous mettrons l'accent sur les difficultés d'adaptation de ces techniques sur des matériaux tels que les aérogels de silice.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les matériaux utilisés dans cette étude en partant des aérogels de silice de référence pour continuer sur le latex et les tensioactifs. Nous terminerons sur les innovations permettant une amélioration des propriétés thermiques des aérogels. Nous décrirons également les adaptations des techniques proposées pour la description (i) du réseau poreux des aérogels hydrophobes, (ii) de leur interaction avec le liant/tensioactif, (iii) du composite final.

Ensuite, nous traiterons la plus petite échelle, l'échelle nanométrique. Tous les lots et granulométries seront caractérisés par leurs tailles de pores et volume poreux. Pour se faire, différentes techniques seront couplées et exploitées uniquement sur la gamme de taille de pores où elles sont pertinentes. L'intra grain d'aérogel sera caractérisé dans son ensemble grâce à une technique de pointe donnant des modèles 3D fidèles aux échantillons observés.

Puis, l'empilement de ces grains d'aérogel sera caractérisé en mesurant les caractéristiques remarquables comme la compacité ou la taille des pores inter granulaires. La recherche d'empilement optimisé commencera par la caractérisation de monomodaux puis de bimodaux.

Dans le chapitre 5, la filmification du liant sera étudiée en présence ou non de tensioactif. Les interactions entre le couple liant/tensioactif et les aérogels de silice seront exposées dans le but de caractériser et comprendre la formation de la texture du SIPA.

Enfin, le matériau final de l'étude, le composite lianté sec, sera caractérisé par les techniques décrites et expliquées précédemment. L'empilement granulaire sera comparé à celui sans liant et les propriétés mécaniques et thermiques seront données et analysées.

# Chapitre I : Etat de l'art

---

## Contenu

I.	L'isolation thermique actuelle.....	5
I.1	Marché actuel, contexte.....	5
I.2	La conductivité d'un matériau.....	7
I.2.1	La conduction solide.....	8
I.2.2	La conduction gazeuse .....	8
I.2.3	Le rayonnement .....	9
I.3	L'épaisseur optimale du matériau isolant, point de vue financier.....	9
II.	L'avenir de l'isolation, super-isolants.....	10
II.1	Panneaux Isolants sous Vide (PIV).....	12
II.2	Les supers isolants à pression atmosphérique : SIPA dans le bâtiment.....	13
II.2.1	Les aérogels de silice, une matière première pour systèmes super isolants .....	13
II.2.2	Caractéristiques des aérogels de silice hydrophobes séchés en évaporatif .....	19
II.2.3	Matériaux super isolants à base d'aérogels .....	20
III.	Les techniques de caractérisation et leurs interprétations.....	23
III.1	Adsorption/désorption d'azote : BET .....	23
III.2	Porosimétrie au mercure.....	25
III.2.1	Mesure de distribution en taille de pores .....	25
III.2.2	Extraction de propriétés mécaniques .....	27
III.3	Microscopie électronique et Tomographie électronique .....	27
III.3.1	La microscopie électronique en transmission (MET) .....	28
III.3.2	La tomographie électronique .....	29
III.4	Microscopie environnementale <i>in situ</i> : ESEM Wet Stem .....	30
IV.	Conclusion .....	31
V.	REFERENCES .....	33

# Etat de l'art

---

Ce chapitre développera les propriétés thermiques intéressantes des composites Super-isolants et plus particulièrement celles des aérogels liantés, combinant à la fois des épaisseurs faibles, une économie du procédé et une limitation du poudrage (par rapport aux autres Matériaux Super-Isolants (MIS)).

Les limites établies tant au niveau de la formulation de matériau que de leurs caractérisations multi fonctionnelles seront expliquées. Une attention toute particulière sera portée à l'étude 3D des microstructures multi échelles, et des propriétés couplées mécaniques et thermiques. Nous revisiterons la littérature pour étudier les liens entre microstructures et propriétés fonctionnelles.

Les méthodes de caractérisation des porosités sont nombreuses et approchent de manière direct ou indirecte les volumes et les distributions en taille de pore. Toutefois pour des forts volumes poreux et/ou des tailles nano et/ou des surfaces BET importantes, elles nécessitent des exploitations spécifiques dans le cas des MIS.

Afin de proposer une étude cohérente et appliquée aux problèmes actuels, le contexte économique de l'isolation thermique sera brièvement décrit, puis nous exposerons la fabrication des aérogels de silice, en décrivant plus particulièrement les matériaux de l'étude, tels qu'expliqués dans la littérature. Enfin nous développerons un état de l'art des techniques de caractérisation utilisées pour caractériser ces matériaux.

## I. L'isolation thermique actuelle

### I.1 Marché actuel, contexte

De nos jours, les exigences en matière d'isolation thermique des bâtiments augmentent sans cesse [1]. Comme on peut le voir sur la Figure 1, plus de 50% des pertes thermiques se font par les parois du bâtiment (murs, toit, plancher).

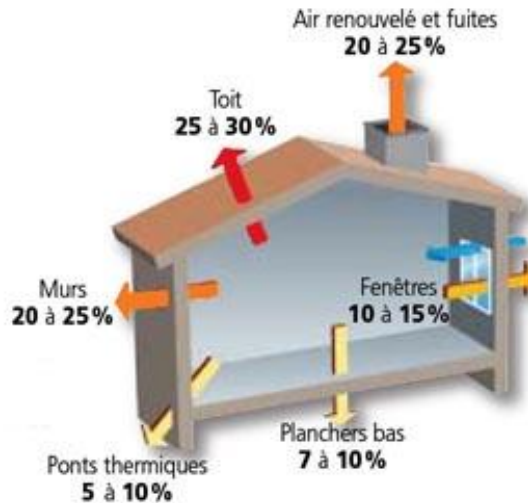


Figure 1 : les pertes de chaleur dans une maison. Source : ADEME[2]

Pour mieux isoler thermiquement un bâtiment, on peut utiliser des systèmes isolants par l'extérieur (ITE) ou des systèmes d'isolations par l'intérieur (ITI). Plus les exigences normatives augmentent, plus l'épaisseur d'isolant nécessaire est conséquente. Il est donc nécessaire de développer des nouveaux isolants thermiques pour remplacer ceux présents actuellement et qui ne sont pas suffisants pour satisfaire les demandes d'économies d'énergie. 75 % des bâtiments sont concernés, il y a donc nécessité d'avoir un coût faible du point d'isolation accessible pour que les travaux soient effectivement réalisés.

En ITE, les enduits d'isolation extérieure ont évolué et commencent tout juste à intégrer des granulats super isolants (Aérogel pour Armines Parex lanko [3] avec une conductivité de 50 mW/(m.K) et une résistance en flexion de 0,5 MPa [4]), ou encore des finitions esthétiques et mécanique recouvrant des isolants classiques (laine minérale, polyuréthane et polystyrène opacifiés ou non [« StoTherm In Aeverso »[5], brevet parexlanko[6] , brevet EDF [7]]. Dans tous les cas, l'esthétique du bâtiment est alors affectée : l'emprise au sol augmente sur le domaine public, et les ouvertures se retrouvent « avec des œillères », limitant visibilité et ensoleillement. Dans un immeuble, cette méthode doit être globale et n'est pas applicable pour un seul appartement par exemple.

En ITI, l'épaisseur d'isolant imposée par les normes a des conséquences immédiates sur la perte de surface au sol. Ceci se traduit par moins de surface habitable et moins de valeur patrimoniale lors de la revente. Ce point est primordial dans le coût effectif d'une rénovation, dans des lieux où les mètres carrés atteignent des prix très élevés, comme on peut le voir sur la Figure 2.



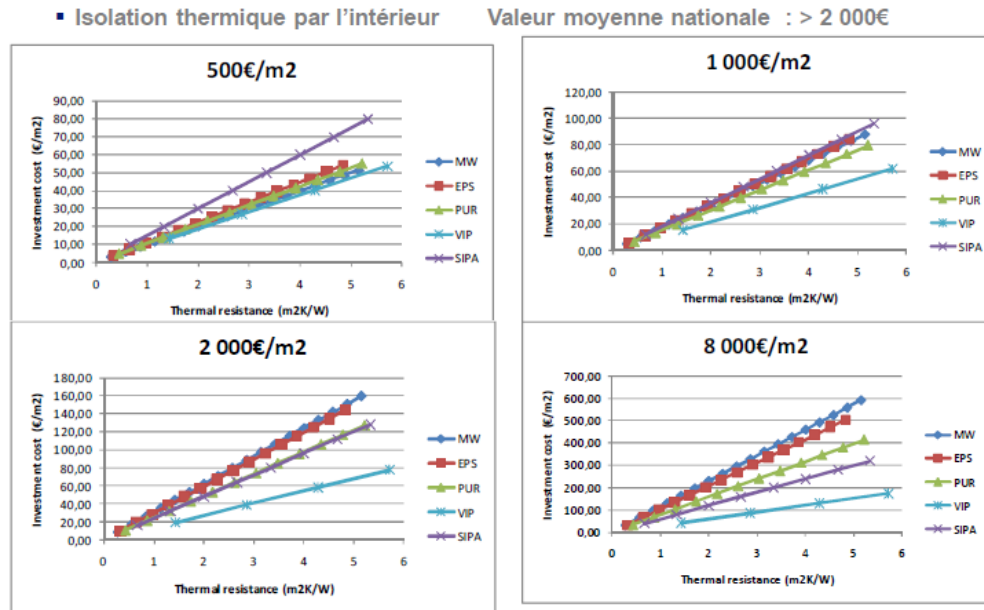


Figure 2 : Coût d'investissement par m², en fonction de la résistance thermique de l'ITI pour 4 valeurs différentes du prix du m² ; Graphiques tirés de la présentation de B.YRIEIX aux journées GESSI 2014 [8].

## I.2 La conductivité d'un matériau

La conductivité thermique globale d'un matériau classique se décompose en trois contributions qui s'additionnent :

$$\text{conductivité thermique } \lambda = \lambda_{\text{gaz}} + \lambda_{\text{solide}} + \lambda_{\text{radiatif}}.$$

Ces trois contributions ont des proportions différentes en fonction de la densité, exposées sur la Figure 3.

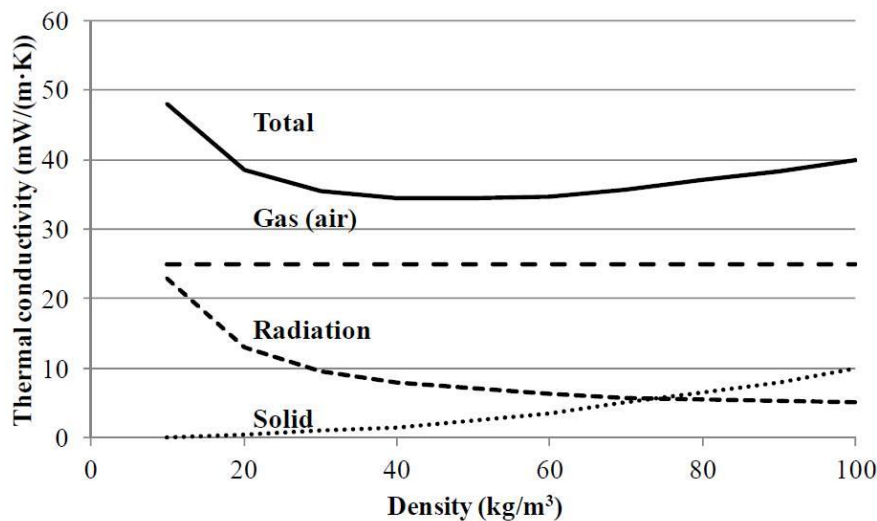


Figure 3 : les contributions (phase gazeuse, phase solide et radiation) à la conductivité globale d'un matériau poreux [9]

Pour un isolant classique de densité  $40 \text{ kg/m}^3$ , la plus grosse contribution dans la conductivité thermique est la contribution liée à la phase gazeuse (70 %), vient ensuite la conduction par rayonnement (20 %) et en dernier la conduction du solide constituant le matériau (10 %).

Pour un mat supercritique [10] ou pour un super isolant à base d'aérogel granulaire à pression atmosphérique [7], 1ère et 3ème colonne respectivement sur la Figure 4, les contributions des phases restent dans les mêmes proportions.

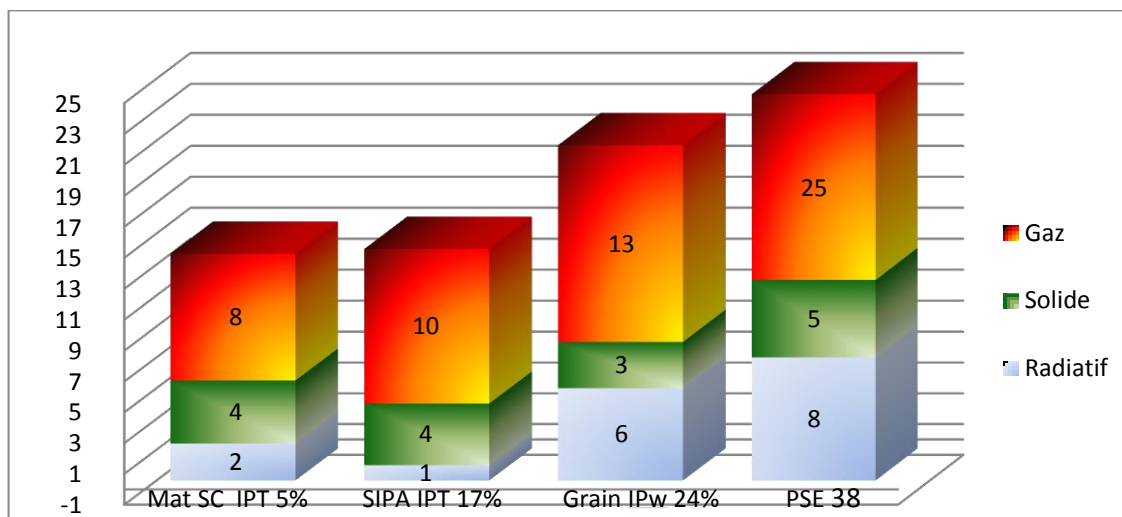


Figure 4 : contribution des trois phases à la conductivité thermique d'un matériau super isolant [11]. IPT= porosité inter granulaire en tomographie, IPW = porosité inter granulaire en massique.

### I.2.1 La conduction solide

Le squelette même du matériau contribue à la conduction du matériau. La conduction solide va décroître avec la densité, la largeur des parois et la connectivité du matériau dans la direction de mesure du flux thermique. En fait la conduction intrinsèque du solide ne change pas, mais comme la conductivité thermique effective est mesurée par surface de matériau perpendiculaire au flux, plus le chemin à parcourir est long et tortueux, plus la conduction sera faible.

### I.2.2 La conduction gazeuse

Pour diminuer la contribution de la phase gazeuse, on peut pour des matériaux à cellules, changer le gaz à l'intérieur du matériau par un gaz moins conducteur comme l'Argon ou le dioxyde de carbone par exemple. Il existe des mousses polyuréthane où un gaz est ainsi piégé dans les pores.

Une autre solution est de placer le matériau dans une enveloppe sous vide ou de diminuer la taille de pores. De nouveaux matériaux ont ainsi été développés et seront présentés dans les paragraphes suivants.

### I.2.3 Le rayonnement

Le transfert de chaleur par rayonnement est dû au rayonnement électromagnétique des surfaces. Le rayonnement est causé par la différence entre la surface chaude et la surface froide. On peut le décrire par l'équation suivante :

$$\lambda_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3K} \text{ (W/(m.K))}$$

Avec :  $n$  = indice de réfraction

$\sigma$  (J/(K<sup>4</sup>.m<sup>2</sup>.s)) = constante de Stefan-Boltzmann

$T$  (K) = température moyenne

$K$  (m<sup>-1</sup>) = coefficient d'extinction

D'après cette équation, lorsque la température augmente, le transfert de chaleur augmente fortement ; cette tendance peut-être minimisée en ajoutant un opacifiant dans le matériau (TiO<sub>2</sub> pour diffuser ou SiC pour absorber la radiation par exemple) comme cela a été réalisé par Fricke et al [12]. Cet ajout d'opacifiant va diminuer la transparence du matériau, un paramètre à prendre en compte suivant l'application choisie. Il est théoriquement facile de paver de manière homogène un volume du matériau par un opacifiant ; il est expérimentalement plus complexe d'assurer la dispersion de grains microniques dans un matériau formulé pour être nanostructuré avec des tailles de pores inférieures à 70nm pour une application Super Isolant à Pression Atmosphérique (SIPA). Expérimentalement, mesurer la conductivité en fonction de la température permet en traçant  $T$  en fonction de  $T^3$  de qualifier  $\lambda_r$ .

### I.3 L'épaisseur optimale du matériau isolant, point de vue financier

Suivant le matériau isolant utilisé - nous en comparons trois sur la Figure 5 - l'épaisseur nécessaire n'est pas la même et le coût de cette isolation non plus. On remarque que les optima, représentés sur les graphiques par des cercles, entre les exigences normatives seules (courbe bleue), les investissements et économies d'énergie (courbe rouge) et les pertes locatives et patrimoniales (courbe violette), sont distincts. Si on considère les facteurs financiers, l'épaisseur d'isolant doit être inférieure à 5 cm.

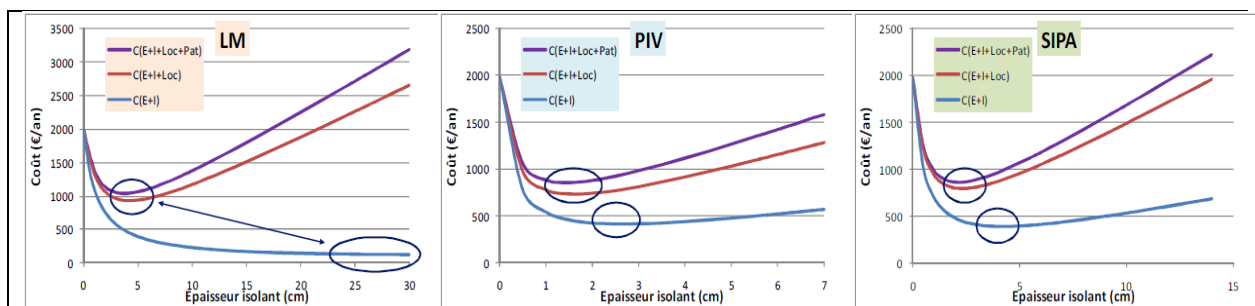


Figure 5 : les rapports coûts/épaisseur de matériau pour les laines minérales (LM), panneau isolants sous vide (PIV), super-isolants à pressions atmosphériques (SIPA). Les courbes rouges et violettes représentent les optima financiers alors que la courbe bleue représente l'optimum énergétique. [8]

## II. L'avenir de l'isolation, super-isolants

Actuellement les systèmes d'isolation mis en place atteignent des conductivités thermiques de 34 mW/m/K pour la laine de verre, 30 mW/m/K pour les polystyrènes expansés ou 21 mW/m/K pour les mousses phénoliques. On peut parler de super isolant (SI) lorsque la barre des 20 mW/m/K est franchie [4].

Les SI sont les seuls à franchir la barrière des 5 cm en épaisseur posée, et à permettre par conséquent une pose rapide isolant + embellissement, sans nécessiter d'intervention lourde de second œuvre (électricité, plomberie, menuiserie). L'intervention des seconds œuvres induit en effet des coûts supplémentaires et une durée de travaux importante (supérieure à trois semaines).

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la plus grosse contribution à la conductivité du matériau est la conduction gazeuse. Les super-isolants permettent de réduire cette conduction gazeuse en se basant sur la loi de Knudsen :

$$\lambda_{gaz} = \frac{\lambda_{g0}}{1 + 2A \frac{lm}{\delta}}$$

Avec :  $\lambda_{g0}$  = conductivité thermique du gaz en régime moléculaire

A = constante caractéristique du gaz

lm = libre parcours moyen des molécules (dans l'air lm=70nm)

$\delta$  = taille des cavités, pores

D'après cette loi, il y a plusieurs manières de réduire la conductivité thermique d'un matériau:

- on peut avoir du vide dans le matériau ce qui va supprimer la contribution de la conduction de la chaleur par convection,
- on peut également changer le gaz (air) par un gaz moins conducteur,
- enfin, on peut diminuer la taille des cavités parcourues par les molécules d'air (<70nm) comme le montre la Figure 6.

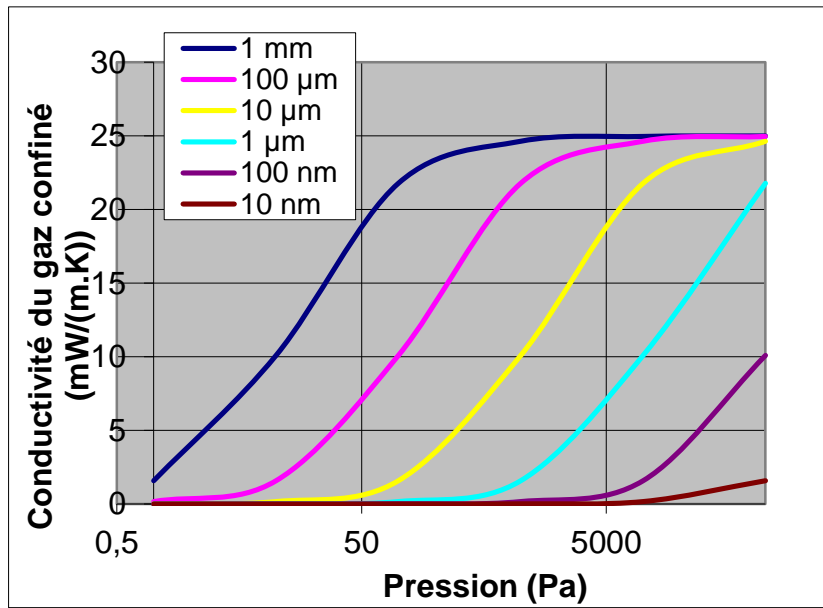


Figure 6 : Conductivité du gaz confiné en fonction de la pression.

Les industriels ont intégré ces possibilités physiques, et adapté soit leurs outils de production, soit les matériaux isolants connus dans d'autres applications que pour le bâtiment. Trois types de Systèmes Super Isolants (SSI) sont actuellement commercialisés et exposés sur la Figure 7. Afin de les comparer, nous prendrons comme référence comparative deux valeurs :

- 30 mW .m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> : conductivité thermique à pression atmosphérique des matériaux isolants classiques comme les fibres minérales ou polystyrène expansé (représentatif du marché de l'isolation thermique des bâtiments [1]).
- 26 mW .m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> : conductivité statique de l'air sec, bien supérieure à celles des isolants nanostructurés comme les aérogels.

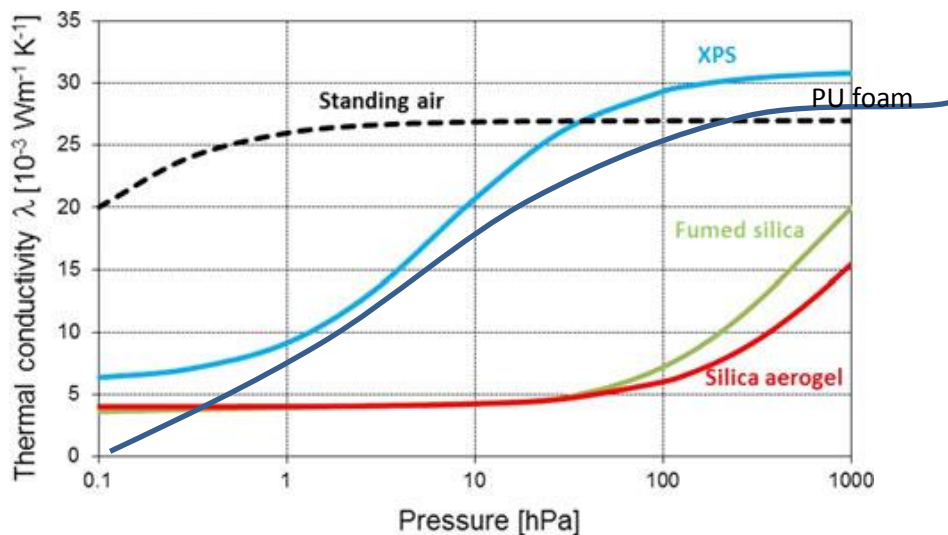


Figure 7 : comparaison de la conductivité thermique des systèmes super-isolants actuels par rapport à l'air statique. [4, 13]

La Figure 7 montre la conductivité thermique de différents matériaux d'isolation (air statique, XPS (=polystyrène expansé), silice et aérogel de silice en fonction de la pression. On remarque que les silices et aérogel de silice sont des meilleurs isolants que l'air statique ou que le polystyrène expansé utilisé actuellement.

## II.1 Panneaux Isolants sous Vide (PIV)

Les panneaux isolant sous vide (PIV) ou « Vacuum insulation Panel » (VIP) sont les plus matures commercialement avec un TRL de 8 (Technology readiness level). Ils sont commercialisés depuis plusieurs années notamment dans les pays nordiques.

Le principe des PIV [14] est de créer un espace vide de matière supprimant ainsi le transfert de chaleur par convection. Ces panneaux sont constitués d'une « âme » en matériau micro et mésoporeux, enveloppée sous vide par une membrane hermétique à l'air, comme on peut le voir sur la Figure 8. Ces panneaux isolants sous vide peuvent atteindre des performances très intéressantes avec une conductivité thermique de  $3,5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [15].

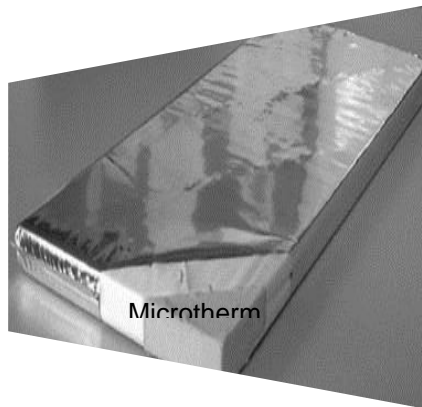


Figure 8 : photographie d'un Panneau Isolant sous Vide (PIV)

Le principal problème actuel des PIV est leur résistance au vieillissement et notamment le vieillissement des silices de tailles nanométriques exposées à des atmosphères humides à des températures proches de l'ambiante et sur des durées supérieures à 1 mois [16]. La membrane barrière doit également être parfaitement imperméable à l'air pour ne pas dégrader les propriétés du matériau dans le temps, ce qui peut être difficile à réaliser pratiquement (dégradation lors de la pose).

D'après la littérature, la taille de la bille de silice dans le chapelet formé, de même que le cou formé entre deux particules de silice jouent un rôle important dans le vieillissement des silices. Il est alors indispensable d'avoir une connaissance de ces tailles et répartition dans les agrégats formés de billes de silice. Sur les micrographies MET présentées sur la Figure 9 et tirées de [17], la taille des particules de silice et des cous formés entre elles peut être déterminée expérimentalement. Cependant, il est important de rappeler que les images MET sont des images en deux dimensions ; on ne peut donc pas s'assurer de la représentativité dans les trois dimensions des mesures réalisées.

Les auteurs identifient ponctuellement des modifications de taille (MET), et globalement une augmentation de la surface spécifique.

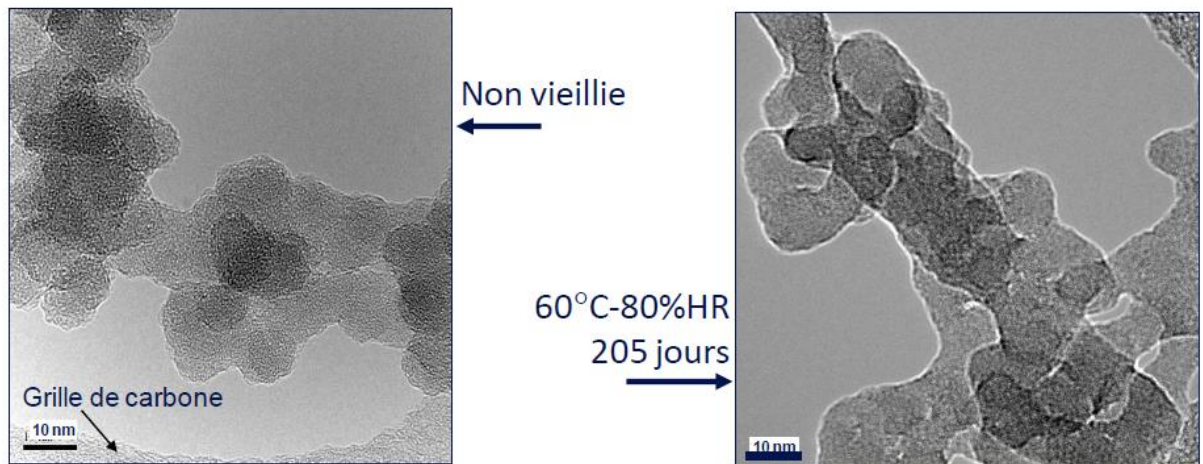


Figure 9 : micrographies MET de chapelets de silice, avant et après vieillissement [17]

## II.2 Les supers isolants à pression atmosphérique : SIPA dans le bâtiment

Les Supers Isolants à Pression Atmosphérique (SIPA) utilisent la troisième voie de diminution de la conductivité thermique : la diminution en taille des pores. L'air (25 mW/(m.K)) est ainsi remplacé par un matériau nanoporeux structuré (15 à 18 mW/(m.K)).

### II.2.1 Les aérogels de silice, une matière première pour systèmes super isolants

Les aérogels de silice sont la classe d'aérogels la plus étudiée dans la littérature, au vu de leurs performances remarquables et de leur mise au point assez ancienne. Ces aérogels sont obtenus par voie sol-gel, suivie d'un séchage pour obtenir un réseau de silice nanoporeux.

#### II.2.1.1 Procédé sol-gel

Deux procédés d'élaboration des aérogels de silice ont été développés. Nous présenterons ici les deux voies chimiques d'obtention des gels à partir de deux précurseurs différents, puis les deux voies de séchage de ces gels. Selon les voies d'élaboration choisies, plusieurs paramètres influencent la synthèse et donc le matériau final, comme la nature du précurseur, le taux d'hydrolyse, le pH de la solution ou alors la température du solvant.



### II.2.1.1.1 Synthèse à base d'alkoxysilanes

Les alcoxydes de silice sont les précurseurs les plus connus pour la synthèse de gels de silice. Ils ont une formule brute de type  $\text{Si}(\text{OR})_4$  avec R=groupe alkyle. On peut retrouver dans cette famille les réactifs les plus connus que sont le tétraéthoxysilane (TEOS) et le tétraméthoxysilane (TMOS), avec des groupements alkyles de petites tailles ne gênant pas la gélification [18]. Bien que le TMOS permette une hydrolyse plus rapide, le TEOS est le précurseur le plus utilisé car le sous-produit de la réaction est de l'éthanol (plus facile à recycler) et non du méthanol [4].

Les deux précurseurs permettent une réaction en une ou deux étapes (Figure 11). Dans une réaction en une seule étape, la formation de particules colloïdales ou de blocs de silice (clusters) et leur agrégation de façon aléatoire pour former un réseau en trois dimensions, appelé le gel, ont lieu simultanément. Dans une réaction en deux étapes, une solution de particules colloïdales, appelée le sol, est obtenue par hydrolyse ou acidification/échange d'ions respectivement. Un tel sol peut être stable plusieurs mois puisque l'agrégation des particules est inhibée par les potentiels répulsifs interparticules (charges de surface). La neutralisation partielle des charges de surface créée par l'ajout d'une base induit la gélification dans une deuxième étape. Ceci se produit lorsque le pH de la solution est proche du point isoélectrique (pI) du sol. Puisque la formation du sol et la gélification sont bien séparées, le procédé en deux étapes est plus versatile et permet un meilleur contrôle de la morphologie du réseau de gel.

### II.2.1.1.2 Synthèse à base de silicate de sodium ou «waterglass»

Une autre voie de synthèse est possible (voir Figure 10) : le précurseur de silice est alors le silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Ce précurseur est intéressant puisqu'il permet de former des aérogels de silice à faible coût grâce à l'extraction de la silice soluble présente dans la nature, comme dans la balle de riz [19] ou les cendres issues de la calcination de schistes bitumeux [20]. Mais les méthodes d'extraction du silicate de sodium sont encore peu développées.

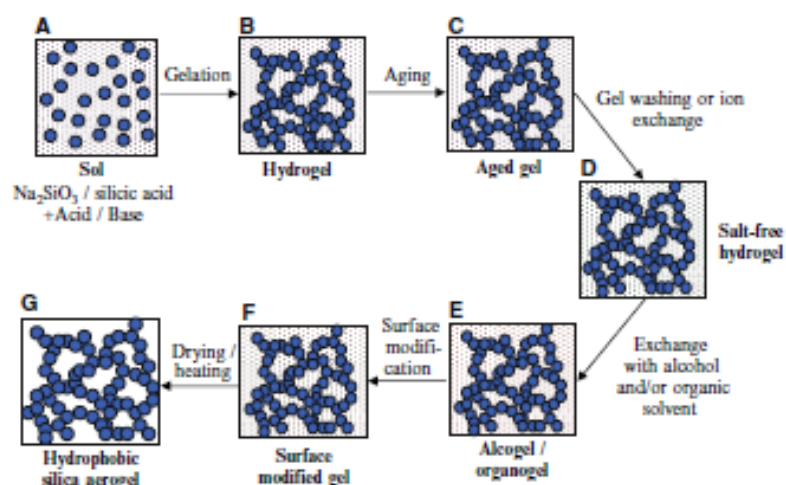


Figure 10: schéma des étapes pour la fabrication d'aérogels de silice hydrophobe par voie "waterglass" [21]

Avec ce précurseur, les réactions se déroulent en milieu aqueux et acide. Une étape supplémentaire est alors nécessaire pour remplacer l'eau par un milieu organique, pour ensuite



pouvoir utiliser le séchage supercritique par exemple. Cette synthèse « waterglass » est donc actuellement peu rentable.

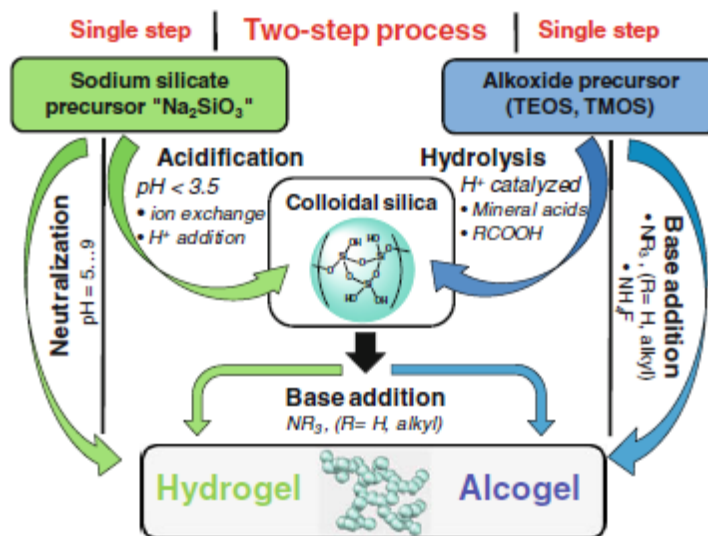


Figure 11 : Schéma des deux principales synthèses pour former des gels de silice nanostructurés [4]

Les choix de précurseurs (Figure 11) et de voie de séchage ont des conséquences significatives sur les coûts de productions, sur le poids environnemental par la nécessité de recycler des solvants et produits dangereux, sur le cout énergétique total ( $\text{CO}_2$  émis), sur les possibles volumes journaliers de production [22].

### II.2.1.2 Hydrophobisation

Les aérogels de silice sans modification présentent des groupements Si-OH en surface qui vont favoriser l'adsorption d'eau en surface et donc dégrader leur surface en accélérant leur vieillissement. Le procédé d'hydrophobisation est décrit sur la Figure 12.

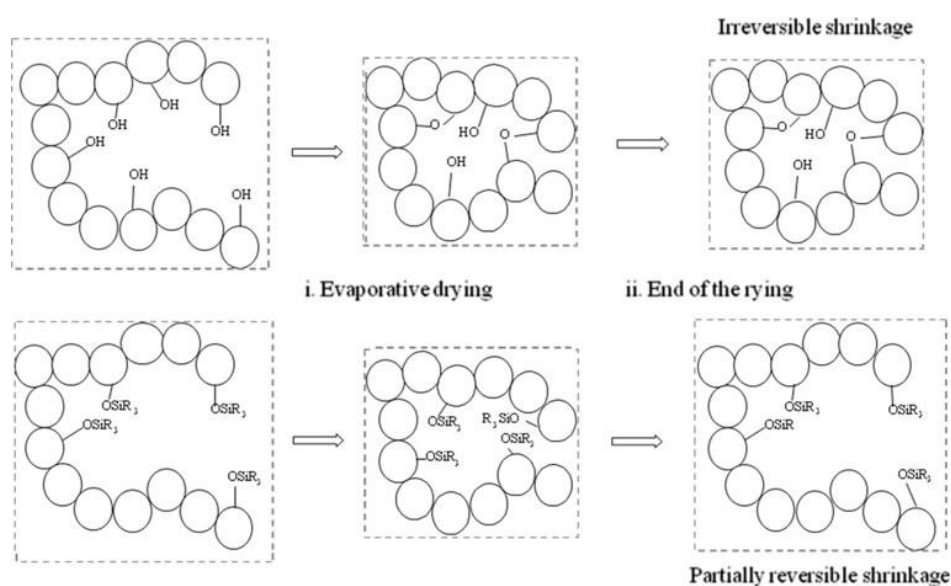


Figure 12 : hydrophobisation des aérogels [4]

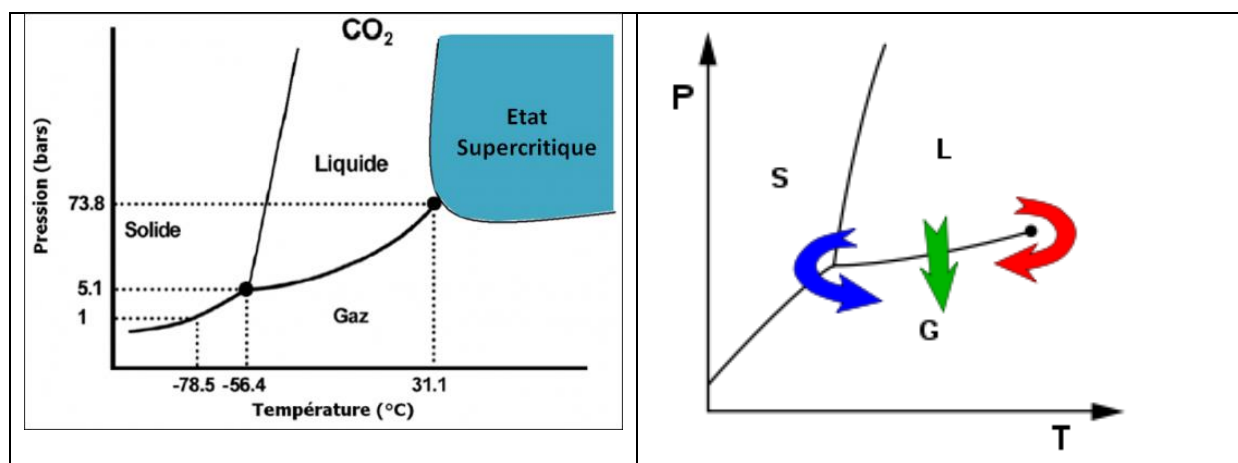
### II.2.1.3 Séchage des gels

L'objectif du séchage est d'enlever tous les solvants piégés dans le gel mouillé, surtout dans le cadre d'une application tel que l'habitat où les rejets de COV dans l'environnement sont soumis à limitation. Cette substitution doit être possible tout en maintenant le squelette de l'aérogel et sa porosité nanostructurée [23]. Deux procédés sont disponibles en laboratoire et industriellement, le séchage supercritique et le séchage ambiant.

Peu importe la voie de séchage, c'est le procédé sol-gel qui permet le contrôle de l'aggrégation des précurseurs et la nanostructuration recherchée dans le cahier des charges du matériau ainsi que de ses propriétés physiques. Le séchage des gels de silice modifie les agrégats, les agglomérats et la morphologie du réseau poreux à cause des contraintes mécaniques [21].

#### II.2.1.3.1 Séchage supercritique

Dans un premier temps, l'acétone est utilisé pour éliminer toute trace d'eau dans l'échantillon puis il est éliminé par rinçage avec du CO<sub>2</sub> supercritique sous haute pression (Figure 13), ensuite ce CO<sub>2</sub> est chauffé à haute température au-delà de son point critique et éliminé de l'échantillon par diminution de la pression.



Le séchage supercritique permet d'obtenir des monolithes d'aérogels de silice de grande taille (plusieurs centimètres) car les contraintes capillaires pendant ce séchage sont très faibles.

Si les applications pour les aérogels sont apparemment illimitées, les procédés de fabrication vont devoir être moins chers afin que les matériaux à base d'aérogels soient compétitifs sur le marché de l'isolation. Les aérogels de silice classiques étaient séchés par fluide supercritique ; ce procédé coûte cher, tant sur le point de vue de l'équipement que sur le point de vue des quantités fournies d'aérogels. Le coût de fabrication des aérogels de silice joue un rôle très important dans le coup final du matériau. C'est pourquoi un autre moyen de séchage a été étudié : le séchage évaporatif à pression ambiante.

### II.2.1.3.2 Séchage évaporatif

Le séchage évaporatif est une méthode plus « naturelle » car il se fait sous pression atmosphérique et chauffage modéré (ou pression réduite et sans chauffage). Lors de l'évaporation du solvant, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires qui s'exercent sur l'échantillon solide. Plus le diamètre du pore est petit, plus les forces capillaires, montrées sur le schéma en Figure 14, sont fortes et peuvent détruire le pore.

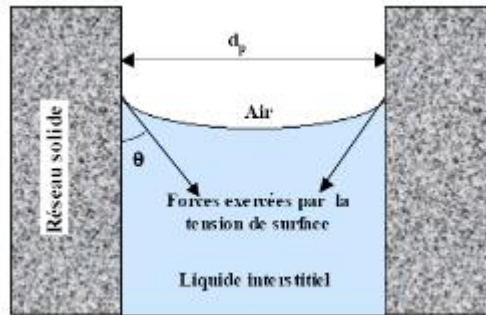


Figure 14 : Rayon de courbure d'un ménisque liquide dans un pore [24].

Il existe de nombreuses voies d'amélioration du séchage évaporatif parmi lesquelles l'ajout d'hydrophobants en surface du réseau qui réduisent les réactions de condensation lors du séchage, ce procédé sera expliqué dans les paragraphes suivants.

Malgré les améliorations proposées pour le séchage évaporatif, il est encore difficile de l'utiliser pour des gels monolithiques de grandes dimensions car les gels obtenus se fissurent [25].

Le séchage évaporatif à pression atmosphérique permet de diminuer les coûts de production des aérogels, et de dissocier coût investissement et coût matériau. C'est donc d'un grand intérêt pour la production massive de matériaux super isolants. Depuis 2005, l'intérêt pour le séchage évaporatif (APD) est croissant. Deux voies ont été étudiées :

- L'une pour les aérogels à base d'alkoxysilane par Davis et al [26]
- L'autre pour les aérogels de la voie silicate de sodium ou « waterglass » par Schwertgeger [27].

Les méthodes de séchage à pression atmosphérique pour les aérogels de silice nécessitent une modification de la surface et un renforcement du réseau de silice par hydrophobisation.

L'énergie grise<sup>1</sup> d'un tel séchage est peu importante et le procédé de séchage évaporatif permet d'obtenir des matériaux granulaires qui sont ensuite séparés par tamisage. Seuls les aérogels de silice obtenus par séchage évaporatif sont exploitables sur le marché du bâtiment, car ils respectent les volumes de production nécessaires et la faible énergie grise. Nous étudierons donc en

<sup>1</sup> L'**énergie grise** est la quantité d'énergie nécessaire au cycle de vie d'un matériau ou d'un produit : en partant de la production jusqu'au recyclage

détail les propriétés de ces matériaux. En France, une nouvelle usine voit le jour pour la production d'aérogels de silice avec séchage évaporatif : l'usine PCAS ENERSENS® à Bourgoin-Jallieu<sup>2</sup>.

#### II.2.1.4 Après séchage

Après séchage, les matériaux peuvent conserver leur forme monolithique initiale mais étant donné leur apparence fragile, ils se cassent facilement en plus petits morceaux (granules ou poudres) d'échantillons de silice. Peu importe la forme macroscopique ; un aérogel de silice non traité est hydrophile à cause des groupements silanes résiduels (exemple de concentration typique : 3 à 6 groupements silanols par nm<sup>2</sup> [28]).

Toutes ces propriétés ont une forte influence sur les caractéristiques thermiques. La conductivité thermique effective est fortement dépendante de la densité apparente des aérogels [29]. En effet, les aérogels avec une conductivité thermique inférieure à 20mW/m/K peuvent seulement être trouvés dans une gamme de densité allant de 0,10 à 0,20 g/cm<sup>3</sup>.

On peut enfin mentionner la flexibilité du procédé sol-gel qui permet de disperser des particules dans le sol pour augmenter les propriétés thermiques et mécaniques. Par exemple, des nanoparticules (SiC, TiO<sub>2</sub>) pour l'opacification infrarouge, des fibres (verre) ou des argiles inorganiques (kaolin) permettent d'augmenter la résistance mécanique. De récents travaux portent sur la dispersion de nanofibres pour renforcer significativement la mécanique sans impacter la conductivité thermique [30, 31]

Sur la Figure 15, on retrouve la structure d'un aérogel de silice ainsi qu'un schéma résumant les transferts thermiques dans le grain. Quelques-unes des propriétés remarquables des aérogels de silice sont listées dans le Tableau 1.

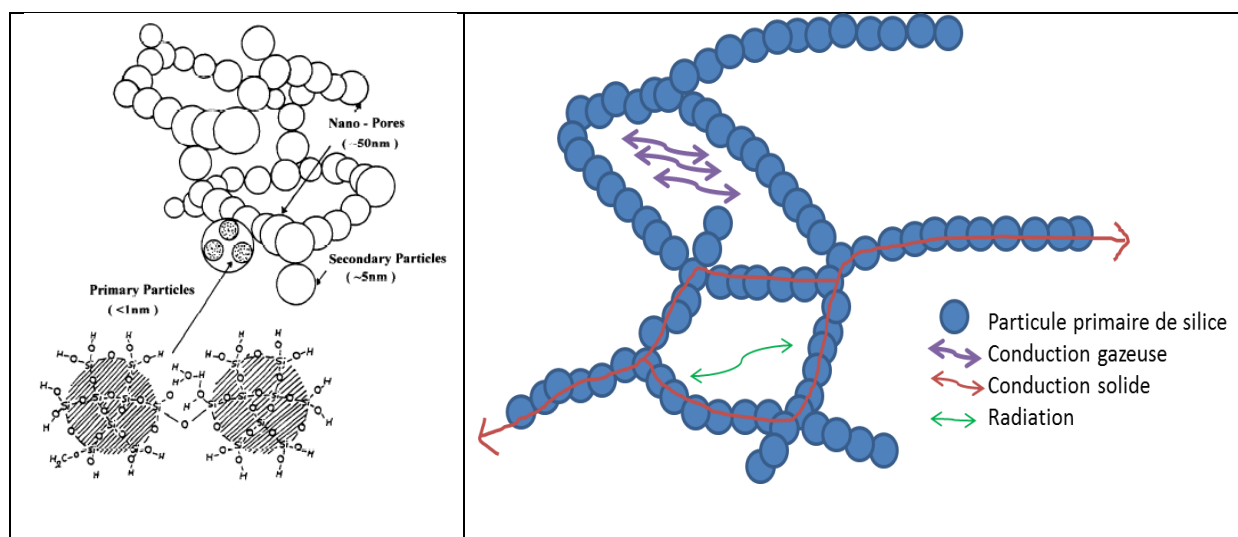


Figure 15 : Structure d'un aérogel de silice tiré de [3] et transferts thermiques dans un grain d'aérogel de silice.

<sup>2</sup> Usine PCAS de Bourgoin 15 avenue des frères-Lumière 38300 Bourgoin-Jallieu – France

Propriété	Valeur
Masse volumique apparente	0,003-0,35 g/cm <sup>3</sup>
Surface spécifique	600-1000 m <sup>2</sup> /g
% de squelette solide	0,13-15 %
Diamètre moyen des pores	20 nm
Diamètre d'une particule de silice	2-5 nm

Tableau 1 : principales caractéristiques des aérogels de silice [32]

## II.2.2 Caractéristiques des aérogels de silice hydrophobes séchés en évaporatif

Les aérogels de silice séchés par voie évaporative sont parfois appelés xérogels en français, mais ce terme est très peu utilisé par les anglophones. Par souci de simplicité nous parlerons dans cette étude d'aérogels de silice, puisque nos matériaux sont encore caractérisés après séchage par un réseau poreux nanostructuré.

### II.2.2.1 Catégories de pores

Selon la classification IUPAC des matériaux poreux, les pores inférieurs à 2nm sont appelés micropores, ceux entre 2 et 50 nm mésopores et ceux plus grands que 50nm macropores. Bien que les aérogels contiennent les trois tailles de pores, la majorité se trouve dans la gamme des mésopores (2 à 50 nm) [32].

### II.2.2.2 Connectivité des pores

Les aérogels sont constitués d'un réseau de particules élémentaires de silice de 3 à 7 nm, qui forment des agrégats insécables puis des agglomérats. Cette structure chaînée de particules imbriquées puis agglomérées délimite un réseau poreux ouvert continu. Ce réseau est caractérisé par sa tortuosité, sa connectivité, son épaisseur distribuée. Ces caractéristiques sont pilotables par la chimie des procédés et industriellement développées pour des applications aussi diverses que les filtres ou le confinement de déchets.

### II.2.2.3 Quelques applications des aérogels

Application:	Installation and assembly cost	Operating cost	Economic potential
Off-shore oil and gas	Smaller pipe diameter, lower weight, more pipes per installation round trip, fewer trips	Superior lifetime, improved degradation resistance	++++
Aeronautics/aerospace	Simplification of overall design, light construction, size reduction lowers materials/ assembly cost	Smaller gross weight results in results in fuel savings or additional capacity	++(+)
Building insulation	Comparable to conventional insulation, currently more elaborate due to lack of experience	Reduction of heating/cooling energy and/or larger useable building/exterior volume	+++((+))
High temperature insulation	Smaller overall pipe diameter or exterior dimensions, easier installation	Reduced surface area per unit length, lower radiative losses, improved resistance and lifetime	+++
Cryogenic applications	Smaller overall pipe diameter or exterior dimensions, easier installation	Reduced sensitivity to cryo-embrittlement, increased lifetime, energy and/or space savings	++
Appliances and apparel	Significantly more complex than standard technology	Energy savings/increased thermal comfort for lightweight extreme performance personal wear/ gear	++

Figure 16 : applications actuelles des aérogels de silice [4]

### II.2.3 Matériaux super isolants à base d'aérogels

Les systèmes d'isolation à base d'aérogels se déclinent en trois familles, selon la taille des pores. Si la taille des pores devient inférieure au libre parcours moyen des particules de gaz dans l'air (70 nm) alors les particules circuleront moins facilement et la conductivité thermique du matériau peut tendre vers la valeur de 15 mW/(m.K) [7]. Actuellement il existe sur le marché trois façons de mettre en œuvre ces aérogels (Figure 17) : soit en induisant un empilement compact entre des parois transparentes, soit en les mettant en suspension dans un mat fibreux, ou enfin en les accrochant entre eux par un liant, comme expliqué dans les paragraphes suivants.




REEMPLIR	SUSPENDRE	LIANTER
		
Particules Cabot®	Spaceloft®	Aevero® (Sto)

Figure 17 : les produits industriels pour la super isolation à pression atmosphérique actuelle

Leur développement va tendre à minimiser chacune des contributions possibles de la conductivité thermique.

#### II.2.3.1 Monolithes ou granulaires de remplissage

Des parois remplies d'aérogels peuvent être une bonne alternative au double vitrage rempli de gaz. Ces parois restent partiellement transparentes (90%) et peuvent atteindre des conductivités de 17 mW/(m.K) sous conditions ambiantes. Le plus gros producteur actuel est Cabot avec le produit



Nanogel. Dans ce cas les parois ne sont pas complètement transparentes mais laissent passer la lumière (comme on peut le voir sur la Figure 18) et sont utilisées par exemple pour réaliser des toits permettant le passage de la lumière du jour (« daylighting »). Ce procédé d'isolation dispose d'un avis technique du CSTB.



Figure 18 : exemples d'applications de remplissage avec des grains d'aérogel.

Récemment Aspen Aérogels s'est engagé dans le développement d'aérogels monolithiques très transparents pour des applications de fenêtres isolantes. Mais la technologie reste encore à être améliorée puisque le but est de produire des monolithes de dimensions suffisamment grandes pour être intégrées comme fenêtres (0,5 m \* 0,5 m) avec de bonnes propriétés optiques, c'est-à-dire contenant peu de défauts dans la structure (pas de fissures ni d'homogénéités). La production de tels matériaux reste très coûteuse actuellement.

Une autre voie possible est d'utiliser les aérogels granulaires comme remplissage entre deux parois de polycarbonate. Plus le remplissage est important, moins la paroi transmet thermiquement (Figure 19).

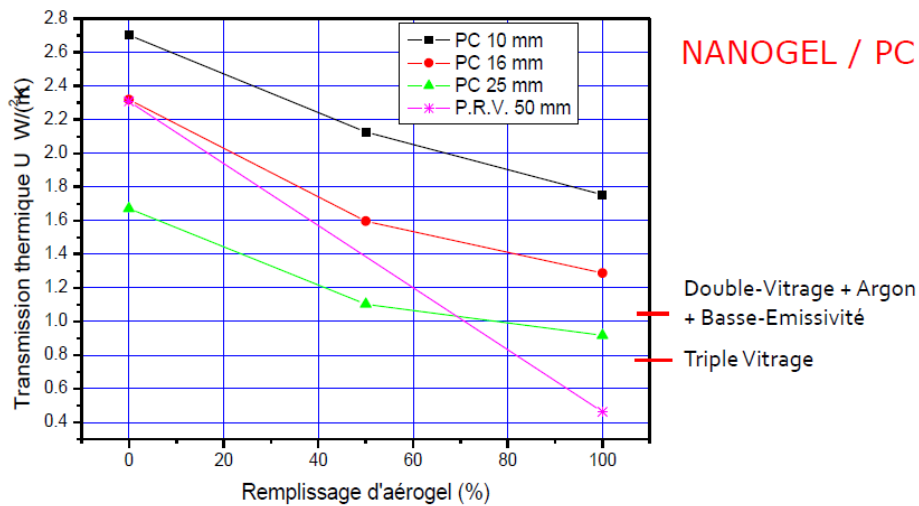


Figure 19 : effet du remplissage de Nanogel entre deux parois de polycarbonate sur la transmission thermique.

### II.2.3.2 Blanket

Dans ce cas, la structure et la mécanique sont données par un squelette intégré. Les blankets ou intissés 3D, tissus imprégnés en français, sont comme des tapis un peu épais constitués de fibres.

Ces tissus sont immergés lors de la réaction sol-gel et piègent des aérogels de silice dans le réseau fibreux interconnecté. Des produits de ce type sont actuellement commercialisés par le plus gros producteur actuel d'aérogel en volume : Aspen. Leur produit principal est un composite à base de blanket polymère obtenu par imprégnation du gel et séchage supercritique (Spaceloft® [33]). Ils sont utilisés pour des applications haute, basse ou moyenne température par exemple. Les blankets sont alors distribués en différentes épaisseurs suivant l'application recherchée. La conductivité thermique minimale annoncée est de  $20 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les hautes températures et  $14 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les basses températures, pour des épaisseurs minimales de 5 mm [2, 6].

Le grand avantage de cette solution est la facilité d'application du produit. Celui-ci est flexible et découpable. Par conséquent, c'est un produit de choix dans des cas compliqués, comme le recouvrement de tuyaux ou le textile par exemple [Aspen [33]].

En revanche, des études sont en cours pour déterminer l'impact des altérations du produit lors de sa mise en place. En effet il se produit une destruction de l'aérogel à l'endroit de la découpe par exemple. Des études sont également en cours pour essayer de palier à ces problèmes [10].



### **II.2.3.3 Composites liantés**

Dans le cas des composites liantés, la structure et la mécanique sont donnés par un composite : liant + grains d'aérogel. Un brevet a été déposé par EDF en 2011 [7].

Il existe énormément de brevets déposés ou en cours de validation. Seuls 3 d'entre eux conduisent à des conductivités inférieures à 18mW/m.K. Leur étude démontre que la maîtrise de la microstructure du réseau poreux et du réseau solide dans le composite est à chaque fois l'atout de la réussite.

Les faibles propriétés mécaniques limitent fortement l'utilisation des produits. Les études mécaniques publiées comportent souvent uniquement des essais en flexion 3 points, et ne sont pas ou peu associés à des observations de faciès de rupture.

Ce type de matériau, qui est le plus complexe mais le plus prometteur, sera utilisé pour développer les outils de caractérisations microstructurales qui font l'objet de la présente étude.

## **III. Les techniques de caractérisation et leurs interprétations**

Comme nous l'avons déjà indiqué, les aérogels sont des matériaux granulaires peu conventionnels. En effet ils comportent d'une part une distribution bimodale de pores nanométriques (inférieurs à 100nm) et d'autre part un taux de porosité très élevé (>90%). Cette dualité pose des problèmes de métrologie, et invite à revisiter avec précision les principes et limites des moyens de mesure classiques comme l'adsorption/désorption d'azote ou la porosimétrie au mercure. En effet toutes ces méthodes sont basées sur l'application de pressions et considèrent que le matériau étudié est mécaniquement indéformable sur le domaine de pression utilisé.

### **III.1 Adsorption/désorption d'azote : BET**

L'adsorption/désorption d'azote est la méthode la plus classique pour la détermination de la porosité des aérogels. Par cette méthode, la quantité de gaz absorbée est mesurée et les différentes tailles de pores sont quantifiées [34].

Mais quelques difficultés sont à prévoir [35]. Cette technique est plus difficile à appliquer sur les matériaux très poreux sensibles à la compression à cause des forces capillaires entrant en jeu et causant des déformations possibles. Proche de la pression de saturation, la contraction de l'échantillon est d'environ 25% [36].

Reichenauer et al. [37] ont étudié la contraction des aérogels pendant l'analyse par adsorption d'azote grâce à un dispositif permettant la mesure de longueur d'un échantillon tout au long de l'analyse. Ils travaillent sur des monolithes séchés en supercritique ayant une densité théorique de 0,150 g/cm<sup>3</sup> et mesurent le module d'Young autour de 4 MPa grâce à la vitesse du son dans l'échantillon. La longueur des pores peut être déterminée grâce au SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) à environ 20nm.

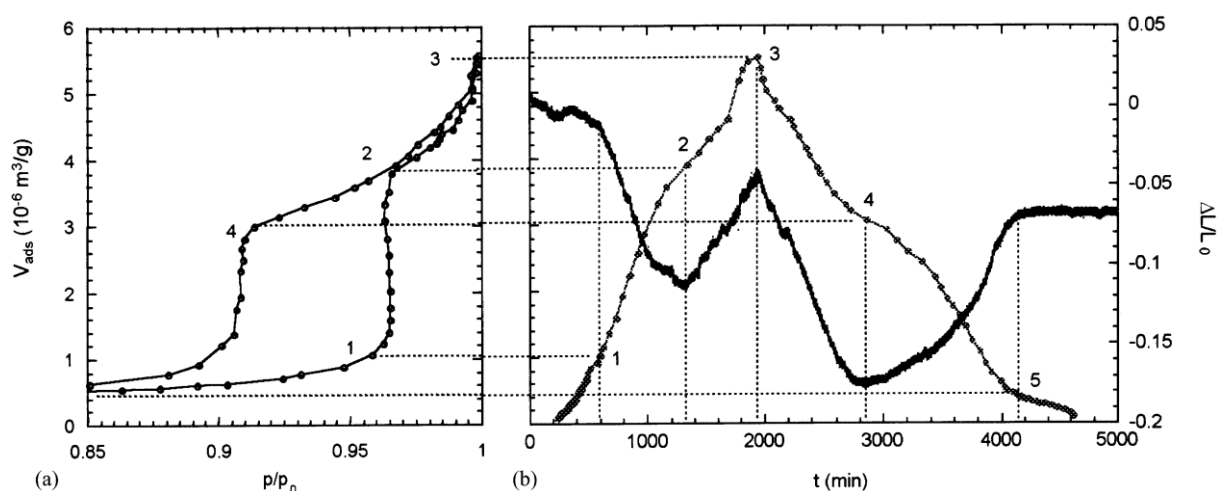


Figure 20 : Adsorption/désorption d'azote avec les points marquants de la courbe.

Sur la Figure 20 tirée de [37], on retrouve sur la gauche, la courbe d'adsorption/désorption d'azote caractéristique de ces échantillons avec en 1) le début de la condensation capillaire dans les mésopores, en 2) le croisement avec la courbe de désorption, en 3) le maximum d'absorption proche de la saturation et en 4) la cassure pendant la désorption. Sur le graphique de droite (Figure 20), on retrouve les correspondances entre l'adsorption d'azote et le changement de longueur relative de l'échantillon d'aérogel. Ces mesures montrent une contraction/expansion de l'échantillon d'aérogel pendant la mesure d'adsorption/désorption d'azote qu'il faut prendre en compte lorsque l'on utilise cette méthode pour mesurer les tailles de pores d'un échantillon tel que les aérogels de silice.

Les mesures de contraction de l'échantillon peuvent être faites facilement sur des monolithes dans la littérature mais on ne trouve aucune étude sur des aérogels granulaires puisque leur taille rendrait trop difficile cette mesure. En effet, un grand nombre de grains est indispensable pour l'adsorption/désorption d'azote, il est donc impossible d'en identifier un seul pour ensuite faire des mesures de taille à différents moments de l'analyse.

Cependant cette analyse nous permet une estimation du volume poreux de l'échantillon en complément des mesures faites par porosimétrie au mercure. Alié [38] propose de mesurer le volume des mésopores inférieurs à 7,5 nm grâce à la BET, alors que la porosimétrie au mercure permettra de mesurer le volume des pores supérieurs à 7,5 nm.

## III.2 Porosimétrie au mercure

### III.2.1 Mesure de distribution en taille de pores

La porosimétrie au mercure est une technique classique de mesure pour des matériaux à porosité ouverte, utilisée dans de nombreux domaines applicatifs.

Le principe de mesure [39] est le suivant : on introduit l'échantillon dans une cellule de mesure de volume connu, puis après un vide poussé, cette cellule est remplie par du mercure à une pression donnée. L'opérateur choisit des points de pression, répartis sur un domaine (de 0,01 à 400 MPa). A chaque pression appliquée, l'appareil mesure le volume différentiel de mercure introduit dans le matériau. En considérant que les pores du matériau sont cylindriques avec un rapport de 2, il est possible de transcrire la courbe Volume / Pression en une courbe reliant la taille d'entrée de pore et le volume poreux. Cependant il faut s'interroger sur la taille de pores mesurée. En effet la pression utilisée pour introduire le mercure dans le pore correspond à la taille de l'entrée du plus petit des pores entrants du réseau poreux. Des modèles utilisent les données de sorption et de désorption pour proposer une courbe réelle de Distribution en Taille de Pores (DTP) [39].

La porosimétrie au mercure est particulièrement adaptée à la mesure de taille et volume de pores pour des échantillons solides incompressibles avec des pores ouverts. La majorité des études [38, 40] analysent des monolithes d'aérogels de silice (surfaces spécifiques entre 270 et 490 m<sup>2</sup>/g), des nanosilices granulaires de précipitation ont toutefois été étudiés par porosimétrie au mercure [41].

Toutes ces études délimitent les frontières des phénomènes mesurés :

- remplissage des pores inter particules [41] ;
- compression ou glissement ou flambement des agglomérats de silice, mesure d'une perte de volume associée ;
- remplissage par intrusion des nanopores, pour quantifier un volume global de pores et qualifier la distribution en taille des pores fermés par le réseau de silice.

En effet sous une certaine pression appelée  $P_t$  par Alié [38] il y a un effondrement de la structure des aérogels à cause d'un flambement des poutres reliant les particules élémentaires de silice. Lorsque la pression de mercure dépasse cette pression  $P_t$ , l'équipe estime alors qu'il y a intrusion de mercure dans la structure de l'aérogel. Mais on remarque que pour les échantillons pour lesquelles les surfaces spécifiques sont les plus grandes (490 m<sup>2</sup>/g) et les pores les plus petits (6 nm) (IND0.2 sur Figure 21), il est impossible de repérer cette pression de changement de mécanisme. Seul le changement de volume du solide soumis à une sollicitation mécanique est mesuré.

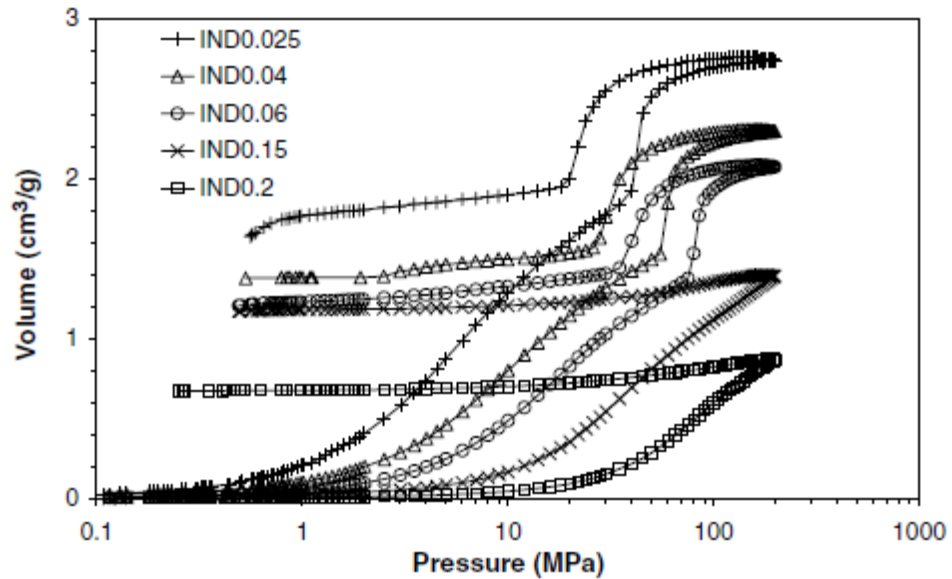


Figure 21 : identification de  $P_t$  au point d'inflexion de la courbe [Alié [38]]

Les travaux de Pirard et al [40] ont été les premiers à proposer une analyse par partie de la distribution en taille de pores en couplant la théorie de l'élasticité et la loi de Washburn. Alié et Pirard [42] indiquent coupler BET, MEB et porosimétrie Hg et proposent une analyse par parties (voir Figure 22 ) avec deux équations.

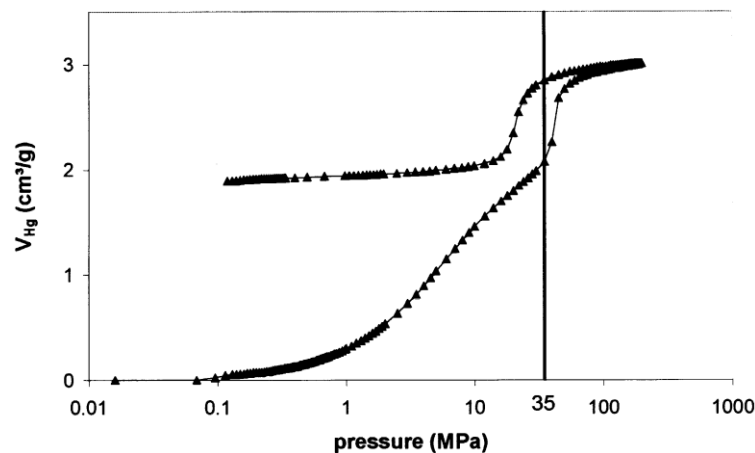


Figure 22 : découpage de la courbe de porosimétrie Hg en fonction du mécanisme [43]

Cependant les courbes BET avant/après et les images MEB/MET ne sont pas données dans l'article [42] et la méthode est appliquée sur des monolithes obtenus par séchage supercritique avec des pores supérieurs à 6 nm et non des matériaux granulaires. Pirard montre que plus le ratio EDAS/TEOS augmente, plus les pores sont petits et plus la pression induisant un flambement des piliers est élevée.

Julve [41] fait le même exercice sur de la silice de précipitation avec des diamètres de pores compris entre 7 et 15 nm mais des surfaces spécifiques de 450 m<sup>2</sup>/g, très inférieures à celles des aérogels de notre étude.

Pirard et al [43] montrent des observations MEB sur des monolithes d'aérogels avant et après passage dans le porosimètre mercure. On peut alors remarquer qu'il n'y a pas de mercure dans les pores mais que l'échantillon a été comprimé (voir Figure 23).

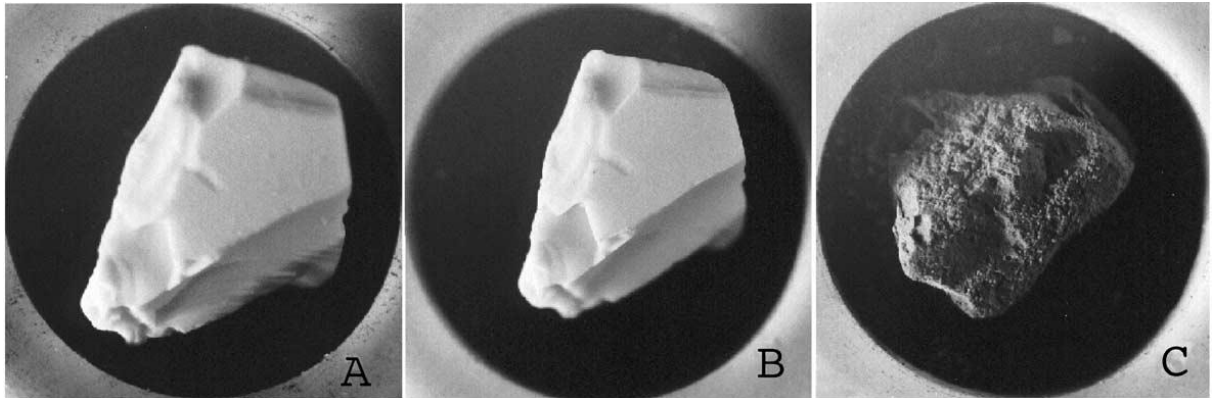


Figure 23 : échantillon monolithique d'aérogel de silice hyperporeux. (A): échantillon avant analyse. (B): échantillon après l'analyse par porosimétrie Hg jusqu'à 20 MPa. (C): échantillon après l'analyse par porosimétrie Hg jusqu'à 200 MPa.

L'angle de mouillage mercure/silice est un paramètre qui peut influencer de manière notable les résultats comme l'indique les travaux de Alain C. Pierre et G.M. Pajonk [44]. La mesure de cet angle dépend du type de silice hydrophobe ou hydrophile étudiée.

En couplant cette technique avec d'autres, il semble malgré tout possible d'estimer le pourcentage de porosité.

### III.2.2 Extraction de propriétés mécaniques

Lorsqu'un aérogel est comprimé dans un porosimètre, le module K est constant à des petites déformations, il augmente à un certain volume de mercure et ensuite diminue [45]. Le module K est défini en tout point de la courbe par la relation [46] :

$$dP = -K \frac{dV}{V}$$

Avec : P la pression appliquée  
K le module de compression  
V le volume spécifique de l'échantillon

On peut alors utiliser la porosimétrie au mercure pour calculer le module de compressibilité de l'échantillon lorsqu'il n'y a pas d'intrusion de mercure dans notre échantillon ou s'il est dans une membrane hermétique.

### III.3 Microscopie électronique et Tomographie électronique

En utilisant la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à force atomique (AFM), nous pouvons obtenir une image en deux dimensions de la surface de l'échantillon avec une

résolution atomique mais les morphologies globales externe et interne (les porosités) ne peuvent pas être visualisées. La microscopie électronique à balayage peut offrir une image de la surface de l'échantillon mais la distribution et la taille des pores restent inaccessibles. La microscopie électronique en transmission est alors la technique privilégiée pour l'observation morphologique de particules de tailles nanométriques.

### III.3.1 La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission et ses différents modes (champ clair, champ sombre, haute résolution, diffraction d'électrons, spectroscopie de rayons X et perte d'énergie d'électrons) permet d'examiner les matériaux dans les plus petits détails jusqu'à l'échelle atomique. Les informations fournies sont d'ordre morphologique, cristallographique, chimique ou magnétique. Lorsqu'elle est utilisée de façon classique, elle donne une information d'ordre bidimensionnel. La principale contrainte de la microscopie électronique est la taille de l'échantillon : l'épaisseur de celui-ci doit être faible (<100 nm).

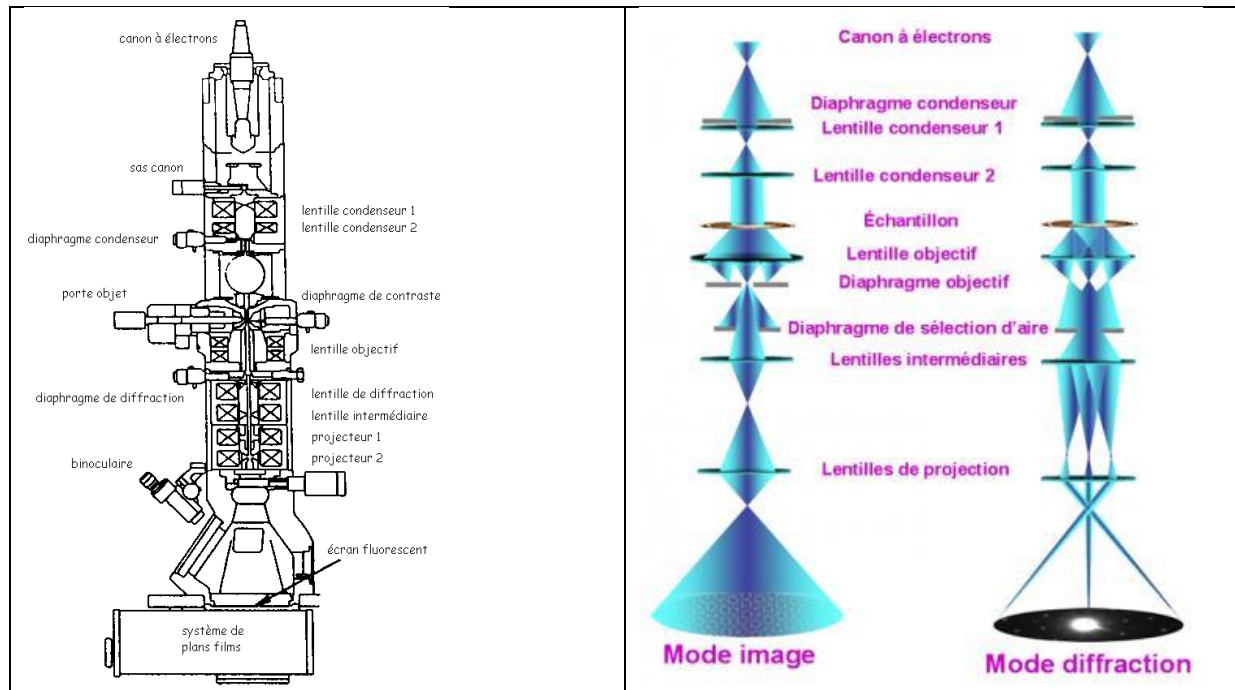


Figure 24 : schéma d'un microscope en transmission et les deux modes possibles (sources images : Wikipédia et IRCÉLYON)

Deux modes d'utilisation [47] sont possibles : en mode imagerie ou diffraction. Le mode diffraction permet l'analyse de la cristallographie du matériau, le mode imagerie permet d'observer la structure de l'échantillon. Les aérogels de silice étant des structures amorphes, nous ne détaillerons par la suite que le mode imagerie.

#### III.3.1.1 Mode imagerie conventionnelle

En microscopie électronique dite conventionnelle, l'image peut être obtenue selon deux modes. Le mode champ clair consiste à éliminer tous les faisceaux diffractés à l'aide d'un diaphragme

de contraste situé dans le plan focal de l'objectif, ainsi seule la tache centrale (000) contribue à la formation de l'image. L'intensité de l'onde diffusée dépend de plusieurs paramètres comme : la nature des atomes constituant la zone observée, l'épaisseur du cristal et son orientation par rapport au faisceau. Les variations de ces facteurs au sein de la région observée produisent un contraste dans l'image. Dans le cas des matériaux amorphes, l'origine du contraste est double : un contraste d'absorption entre les différentes phases plus ou moins diffusantes et un contraste de contours par apparition de franges de Fresnel lorsqu'une défocalisation est appliquée.

Par contre en mode champ sombre, l'image est formée avec un faisceau diffracté sélectionné. Ce mode est notamment utile pour la caractérisation microstructurale des matériaux à plusieurs phases ou à plusieurs orientations, car pour l'onde sélectionnée, seules les régions ayant donné naissance au faisceau diffracté apparaissent en clair et le reste demeure sombre.

### **III.3.1.2 Mode imagerie Haute résolution**

En mode haute résolution, la formation de l'image est basée sur un principe différent de celui opérant en microscopie conventionnelle, il s'agit du principe de contraste de phase.

L'imagerie de contraste de phase résulte des interférences reconstruites à partir des ondes diffractées par colonnes atomiques de l'objet. L'image représentée par ce mode est la projection des colonnes atomiques suivant la direction de propagation des électrons incidents (typiquement avec une résolution entre les colonnes avoisinant les 2 Å sans correcteur d'aberration). Ce mode n'est intéressant que pour les matériaux cristallins. Nous ne pourrions par conséquent pas l'utiliser pour les aérogels de silice.

### **III.3.2 La tomographie électronique**

Grace aux images en deux dimensions obtenues en MET, il est possible de reconstruire un volume d'échantillon en faisant appel à une procédure inverse à celle utilisée pour obtenir une projection, c'est la tomographie électronique [48-50]. Les micrographies sont obtenues à différentes orientations de l'échantillon (voir Figure 25) puis traitées ensemble numériquement grâce à un logiciel de reconstruction. Plusieurs algorithmes de reconstruction sont possibles, pour prendre au mieux en compte le fait que les échantillons plans ne peuvent pas être tournés sur 180° (présence d'images manquantes).



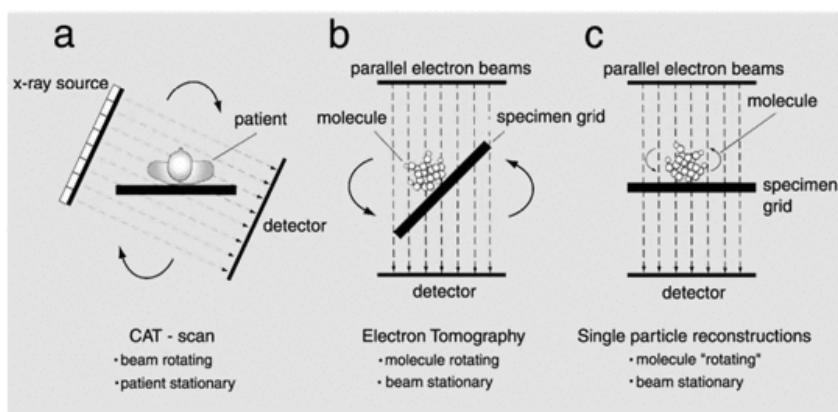


Figure 25 : schéma de la tomographie électronique [51]

Pour les aérogels de silice, il semble possible de traiter des volumes et tirer des paramètres tridimensionnels quantitatifs comme la taille de pore (proche du nanomètre), ou la taille de particules de silice.

### III.4 Microscopie environnementale *in situ* : ESEM Wet Stem

Pour comprendre l'architecture des composites liantés, il peut être intéressant d'étudier les interactions entre les aérogels de silice (hydrophobes) et la matrice latex/tensioactif, lors de la formation du composite (de la suspension aqueuse à l'état sec).

Parmi les techniques d'observations *in situ*, le wet-STEM semble être la technique de choix puisqu'il permet l'observation de nano-objets (ici les aérogels de silice) en suspension dans un liquide (ici une suspension aqueuse de latex + tensioactif). Les caractérisations par Wet-STEM peuvent être réalisées dans un microscope électronique en transmission (MET) ou dans un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) opérant en transmission [52], grâce au développement d'un dispositif présenté en figure 21. L'échantillon est formé d'une goutte de liquide déposée sur une grille MET comprenant un film de carbone à trous. Le détecteur, placé sous l'échantillon, permet de collecter les électrons diffusés par l'échantillon. Le contrôle de la température de l'échantillon et de la pression de vapeur d'eau permet de piloter la condensation ou l'évaporation de l'eau présente dans la chambre d'observation. Ceci permet alors des observations *in situ* d'hydratation/ déshydratation de l'échantillon. La mise au point de ce dispositif a mené au développement de la tomographie électronique sur échantillons humides par Masenelli-Varlot et al.[53]. Cette technique a également été utilisée pour l'étude du tensioactif pendant la filmification d'un latex [54], ce qui est très intéressant pour caractériser les interactions dans un système tensioactif/latex/particules d'aérogel de silice .

La principale différence entre les deux techniques d'observation est la cellule où l'on place l'échantillon. Celle-ci doit être fermée dans un MET [55], c'est-à-dire que la goutte de liquide est scellée dans une cellule possédant une fenêtre d'observation suffisamment fine pour être traversée par les électrons. Dans l'ESEM en revanche, le contrôle de la pression et de la température [56]



permettent de contrôler l'évaporation ou la condensation de l'eau. La goutte de liquide n'est donc pas scellée dans une cellule fermée [57]. Comme nous souhaitons observer la filmification du latex, il est nécessaire de faire évaporer l'eau de l'échantillon et donc la cellule ouverte est plus appropriée. Cependant comme la cellule n'est pas fermée, l'épaisseur du film reste inconnue et des inversions de contraste peuvent apparaître [57].

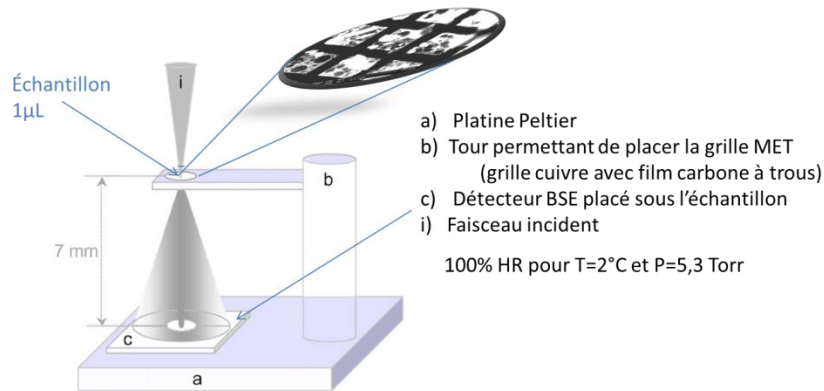


Figure 26 : dispositif ESEM Wet-Stem [57]

## IV. Conclusion

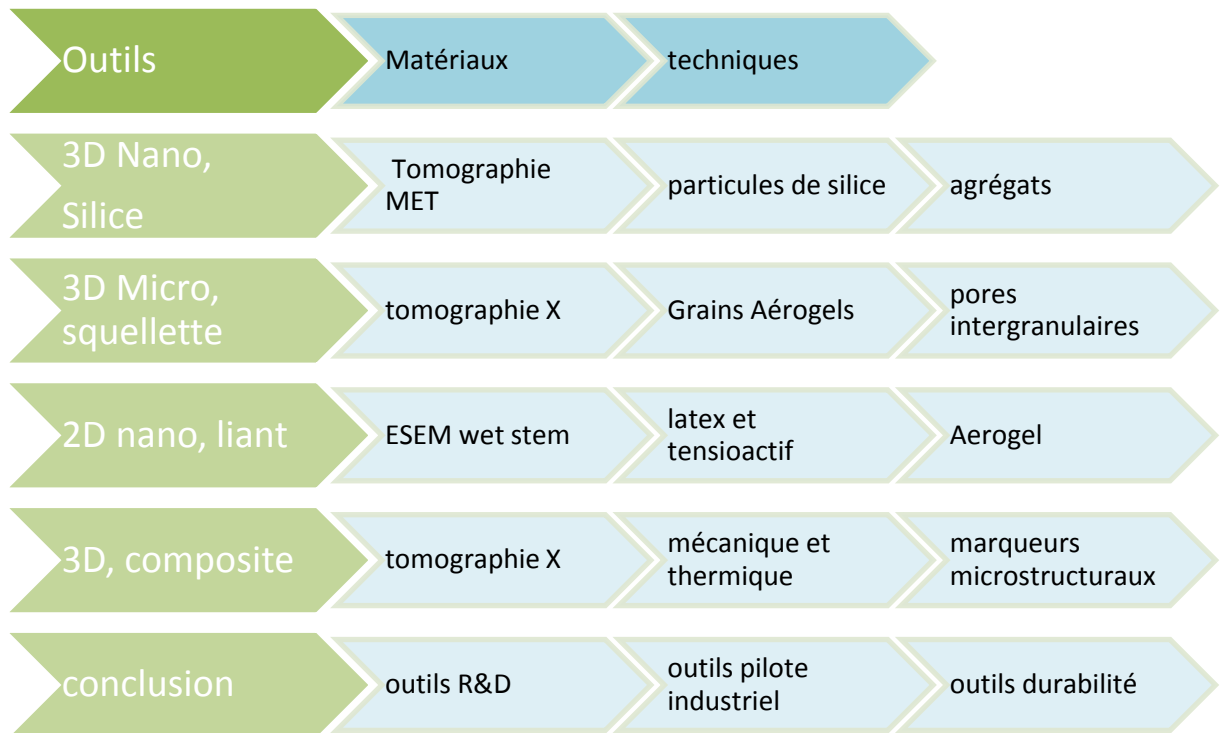
Les exigences en matière d'isolation thermique des bâtiments augmentent, pour ne pas réduire les surfaces habitables et patrimoniales lors des rénovations énergétiques, il est nécessaire de développer puis d'utiliser de nouveaux super-isolants. Une matière première de choix est l'aérogel de silice, grâce à ses petits pores (<30 nm) il permet de diminuer la conduction gazeuse dans le matériau et une épaisseur de moins de 5 cm est nécessaire pour répondre aux exigences normatives. Il est donc un super isolant thermique ( $< 20 \text{ mW}/(\text{m.K})$ ).

Ces aérogels sont fabriqués par voie sol-gel et sont séchés par voie évaporative pour ne pas avoir une trop forte énergie grise. Ce séchage les fracture et le matériau en sortie de production est alors sous forme granulaire. Ces grains sont ensuite assemblés pour former un matériau composite. Dans la littérature on trouve peu de méthodes d'analyse adaptées aux matériaux granulaires fragiles avec une grande surface spécifique et de petits pores, de même que l'on trouve peu d'information sur les interactions de ces matériaux hydrophobes avec un liant.

La pycnométrie Hélium mesure la masse volumique du squelette de silice. L'adsorption/désorption d'azote permet d'obtenir la distribution en taille des pores, pour des pores inférieurs à 30nm, ainsi que le volume poreux. La BET ne mesure que 50% du volume total poreux. La porosimétrie au mercure donne un volume poreux pour des pores supérieurs à 3nm. Les techniques de microscopie électronique exposent la structure tridimensionnelle à l'échelle nanométrique et la microscopie environnementale offre la compréhension des interactions aérogel-liant.

Les méthodes classiques sont décrites dans la littérature, il est cependant nécessaire de les adapter à ces matériaux particuliers que sont les aérogel et le composite à base d'aérogel pour qu'elles puissent être utilisées dans les laboratoires en développement du matériau ou en industrie en suivi de production et caractériser à tout moment de la vie du matériau son réseau poreux. Les résultats de caractérisations seront mis en relation avec les propriétés thermiques du matériau.

Pour suivre le cheminement de la caractérisation du matériau de la plus petite échelle jusqu'à la plus grande échelle et pour terminer sur les propriétés d'usage, le manuscrit est découpé selon le schéma suivant :



Chaque tête de ligne correspond à un chapitre de cette thèse et les thèmes suivant la tête de chapitre seront développés. Les notions présentées au chapitre précédent seront rappelées en début de chapitre et le chapitre développé sera en couleurs plus foncées sur ce schéma.

## V. REFERENCES

1. J.D. Bernard, B.Yrieix, and T.Duforestel. *VISION ÉCONOMIQUE DE LA SUPER ISOLATION DANS LE BÂTIMENT*. in *GESSI 2014*. 2014.
2. PCAS, *Procédé de fabrication de xérogels*.
3. Patrick ACHARD, et al., *Enduit isolant à base de xérogels de silice*, P.L.e. ARMINES, Editor. 2010: france.
4. Matthias Koebel , Arnaud Rigacci , and P. Achard, *Aerogel-based thermal superinsulation: an overview*. sol-gel sience technology, 2012. **63**: p. 315-339.
5. Schneider C.A., Rasband W.S., and E. K.W, *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. nature methods, 2012. **9**: p. 671-675.
6. PCAS , A., *Procédé d'élaboration de xérogels de silice hydrophobes*: france.
7. B.Yrieix , et al., *Materiau super-isolant à pression atmospherique à base d'aerogel*. 2011: france.
8. L.Kocon and J.Phalippou, eds. *Aérogels. Aspect matériau*. techniques de l'ingénieur.
9. Bonnardel, P.A., *Nanomatériaux*, in *journées carnot*. 2008.
10. Morel, B., *Projet SIPABAT*. 2011.
11. Foray, G., *Réunion projet EDF/MATEIS*. 2014.
12. Willie L. Hinze and E. Pramauro, *A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1993. **24**(2).
13. W.S., R., *ImageJ*. U. S. National Institutes of Health, 1997-2014: p. <http://imagej.nih.gov/ij/>.
14. J. PHALIPPOU, T. WOIGNIER, and R. ROGIER, *FRACTURE TOUGHNESS OF SILICA AEROGELS*. phys. colloques, 1989. **50**(C4): p. 191-196.
15. M.Zimmerman, *Vacuum insulation - Challenges and oppertunities for becoming a standard insulation technology*, in *8th interntional vacuum insulation symposium*. 2007: Wurzburg.
16. MOREL, B., *Vieillissement thermohydrigue de silices nanométriques*. 2008, université françois rabelais: tours.
17. Ajay Singh, Jonathan D. Van Hamme, and O.P. Ward, *Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects*. biotechnology advances, 2007. **25**(1): p. 99-121.
18. Mastronarde, D.N., *Dual-Axis Tomography: An Approach with Alignment Methods That Preserve Resolution*. structural biology, 1997. **120**(3): p. 343-352.
19. Eric F. Pettersen, et al., *UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis*. computational chemistry, 2004. **15**(13): p. 1605-1612.
20. Joanna C.H. Wong, et al., *Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes*. Microporous and mesoporous materials, 2014. **183**: p. 23-29.
21. R. PIRARD, et al., *Mercury Porosimetry Applied to Low Density Xerogels; Relation between Structure and Mechanical Properties*. sol-gel sience technology, 1998. **13**: p. 335-339.
22. J.Fricke and T.Tillotson, *Aerogels: production, characterization, and applications*. thin solid films, 1997: p. 212-223.
23. Pradip B. Sarawade, et al., *Synthesis and characterization of micrometer-sized silica aerogel nanoporous beads*. materials letters, 2012. **81**: p. 37-40.
24. Collignon, F., *cahier technologique Sol-Gel*, ed. Certech. 2008.
25. Rigacci, A., *Matériaux de type aérogels pour l'énergétique*. HDR Nice, 2008.
26. Richard Gordon, Robert Bender, and G.T. Herman, *Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography*. theoretical biology, 1970. **29**(3): p. 471-476.
27. James R. Kremer, David N. Mastronarde, and J.R. McIntosh, *Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD*. structural biology, 1996. **116**: p. 71-76.

28. Patrick ACHARD, et al., *Insulating silica xerogel plaster*, A. PAREXGROUP SA, Editor. 2012: france.
29. PAJONK Gérard, et al., *Procédé pour la fabrication d'aérogels de silice monolithiques et aérogels de silice ainsi obtenus*, P.C.A.E.D.S. UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I, ARMINES, CENTRE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU BATIMENT, Editor: france.
30. ASTM, *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics with Engineered Porosity (Honeycomb Cellular Channels) at Ambient Temperatures*. 2011.
31. M.A. Ali and J.F. Grimer, materials science, 1969. **4**(5): p. 389-395.
32. Dorcheh, A.S. and M.H.Abbasi, *Silica aerogel; synthesis, properties and characterization*. material processing technology, 2008. **199**: p. 10-26.
33. PAJONK Gérard, et al., *Process for the preparation of monolithic silica aerogels*, P.C.A.-L. Université Claude Bernard - Villeurbanne, Armines, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Editor. 1998: United States
34. brundle, R. and a. evans, *characterization of composite materials*. 1994. p. page x.
35. G.Reichenauer , G.S., *Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption*. colloids and surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **187-188**: p. 41-50.
36. G. Reichenauer and G.W. Scherer, *Effects upon Nitrogen Sorption Analysis in Aerogels*. colloid and interface science, 2001. **236**(2): p. 385-386.
37. G. Reichenauer and G.W. Scherer, *Nitrogen adsorption in compliant materials*. non crystalline solids, 2000. **277**: p. 162-172.
38. Christelle Alié, et al., *Multigram scale synthesis and characterization of low-density silica xerogels*. non crystalline solids, 2006. **352**: p. 2763-2771.
39. ASTM, *Standard Test Method for Flexural Properties of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramic Composites*. 2013.
40. René Pirard and J.-p. Pirard, *Aerogel compression theoretical analysis*. non crystalline solids, 1997. **212**: p. 262-267.
41. D. Julve , et al., *Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids*. non crystalline solids, 2011. **357**: p. 1319-1327.
42. C. Alié, René Pirard, and J.-p. Pirard, *Mercury porosimetry applied to porous silica materials : successive buckling and intrusion*. Colloids and surfaces.
43. René Pirard , Christelle Alié, and J.-P. Pirard, *Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation*. powder technology, 2002. **128**: p. 242-247.
44. Alain C. Pierre and G.M. Pajonk, *Chemistry of Aerogels and Their Applications*. american chemical society, 2002. **102**(11): p. 4243-4266.
45. George W. Scherer , et al., *Compression of aerogels*. Non-crystalline solids, 1995. **186**: p. 316-320.
46. George W. Scherer , Douglas M. Smith , and D. Stein, *Deformation of aerogels during characterization*. non crystalline solids, 1995. **186**: p. 309-315.
47. IRCELYON.
48. Jovana Zecevic, Krijn P. de Jong, and P.E.d. Jongh, *Progress in electron tomography to assess the 3D nanostructure of catalysts*. current opinion in solid state and materials science, 2013. **17**(3): p. 115-125.
49. Heiner Friedrich , et al., *Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials*. chemicals review, 2009. **109**(5): p. 1613-1629.
50. P.A. Midgley and M. Weyland, *3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography*. Ultramicroscopy, 2003. **96**(3-4): p. 413-431.
51. Frank, J., *Introduction : principles of electron tomography*. 2006.

52. Jonge, N.d., *Electron microscopy of specimens in liquid*. nature technology, 2011. **6**: p. 695-704.
53. ENERSENS, *INSULATING COMPOSITE MATERIALS COMPRISING AN INORGANIC AEROGEL AND A MELAMINE FOAM*. 2014.
54. Jenny Faucheu, et al., *Latex imaging by environmental STEM : Application to the study of the surfactant outcome in hybrid alkyd/acrylate systems*. Langmuir, 2009. **25**: p. 10251-10258.
55. Diana B. Peckys, et al., *Fully Hydrated Yeast Cells Imaged with Electron Microscopy*. Biophysical, 2011. **100**: p. 2522-2529.
56. Donald, A.M., *the use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials*. nature materials, 2003. **2**: p. 511-516.
57. A.Bogner, et al., *Wet STEM : A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase*. Ultramicroscopy, 2005. **104**: p. 290-301.

## Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation multi-échelles

---

## Contenu

I.	Matériaux .....	39
I.1	Choix des matières premières et des composites.....	39
I.2	Aérogels.....	41
I.3	Latex .....	44
I.4	Tensioactifs.....	45
I.5	Résumé sur les matières premières de référence.....	46
I.6	Formulations innovantes.....	46
I.6.1	Autre tensioactif, un siloxane,.....	46
I.6.2	Opacification.....	47
II.	Elaboration du composite et propriétés principales.....	48
II.1	Elaboration .....	48
II.1.1	Le protocole.....	48
II.1.2	Les suivis réalisés.....	49
II.1.3	Les formulations de référence .....	50
II.2	Vers des Matériaux structurés multi-échelles.....	51
II.3	Propriétés d'usage des deux formulations composite de référence .....	53
III.	Analyse microstructurale.....	53
III.1	Pycnométrie et Porosimétries.....	53
III.1.1	Masses volumiques des échantillons .....	53
III.1.2	Adsorption/Désorption d'azote : BET , BJH.....	57
III.1.3	Porosimétrie au mercure.....	63
III.2	Microscopies : ESEM et ESEM Wet stem.....	68
III.2.1	Principe.....	68
III.2.2	Conditions Expérimentales.....	68
III.2.3	Résultats ESEM Wet-stem .....	70
III.3	Tomographies.....	70
III.3.1	Tomographie dans un MET.....	70
III.3.2	Tomographie aux rayons X.....	72
IV.	Test mécanique .....	74
IV.1	Pré-étude mécanique .....	74
IV.2	Flexion 4 points [ASTM C1341-13, C1674] .....	74
IV.2.1	Géométrie et protocole.....	74

IV.2.2	Analyse et dépouillement .....	75
IV.2.3	Pré-étude sur une géométrie commune en mécanique et thermique.....	76
V.	Analyse thermique .....	77
V.1	Plaque chaude gardée .....	78
V.2	Micro-fluxmètre .....	79
V.2.1	Principe.....	79
V.2.2	Mesures sur empilement granulaire .....	79
V.2.3	Mesure sur composites granulaires liantés .....	80
V.3	Comparaison des appareils .....	80
V.3.1	A matériau identique et protocole identique .....	80
V.3.2	Même référence matériau mais épaisseurs et/ou procédure différente.....	81
VI.	Conclusion .....	82
VII.	Références.....	84



# Matériaux et techniques de caractérisation multi-échelles

---

La bibliographie a montré que pour obtenir des matériaux efficaces mécaniquement et thermiquement, il était important de maîtriser la microstructure multi échelles et sa caractérisation. Seule la compréhension des mécanismes associés aux performances permettra in fine de mieux les formuler et en particulier d'associer performances, durabilité et coût.

Pour commencer cette étude, il est nécessaire de présenter finement nos matériaux : les matières premières utilisées et les composites. Dans cette partie, les matières premières sont tout d'abord décrites par ordre décroissant vis-à-vis de leur impact dans la recherche d'une efficacité thermique. L'élaboration et la mise en œuvre du composite sont ensuite développées. Enfin les propriétés principales de nos aérogels et du composite sont résumées.

Notre objectif est de proposer des outils d'analyse microstructurale dédiés à ces matériaux. Cette recherche d'outils doit aboutir d'une part à des outils orientés R&D pour mettre au point de nouveaux matériaux, d'autre part à des outils industriels robustes pour qualifier les matériaux produits. Nous effectuons donc en premier lieu une revue des techniques de caractérisation de la littérature et des protocoles spécifiques disponibles pour nos matériaux particuliers de par leur haute surface spécifique, leur porosité nanostructurée conséquente, mais aussi leurs propriétés mécaniques faibles. Ainsi les pycnométries (Azote, Mercure) et porosimétries non intrusives seront exposées dans leurs applications à la caractérisation physique globale des aérogels. Dans un second temps, les techniques de caractérisation par imagerie, comme la microscopie environnementale et les tomographies aux rayons X et électroniques, sont présentées. Les protocoles nécessaires à l'étude des aérogels sont décrits, et les résultats qualitatifs et quantitatifs issus des traitements numériques sont fournis. Tant pour les méthodes classiques globales, que pour les méthodes locales fondées sur l'imagerie, une attention particulière sera portée aux artefacts, et à l'évaluation de la précision des résultats obtenus.

## I. Matériaux

### I.1 Choix des matières premières et des composites.

Les caractéristiques microstructurale et physique des aérogels de silice sont avérées, leur intégration dans des systèmes d'isolation dédiés à la rénovation du bâtiment se déclinent en trois stratégies matériau : (i) piéger les aérogels dans un mat de fibres tel une laine minérale, (ii) compacter les particules d'aérogels entre deux parois pour obtenir un produit similaire à une façade légère, (iii) lianier les particules d'aérogels pour obtenir un matériau similaire à un micro béton.

Toutes ces stratégies impliquent l'utilisation d'une seconde phase (fibres, paroi ou liant) et par conséquent la connaissance de la morphologie de cette phase (fraction volumique, forme, connectivité, localisation, interfaces avec les grains d'aérogels, interfaces avec les pores inter

granulaires). Dans cette étude, nous nous intéressons à la stratégie matériau, aérogels liantés, qui est la plus complexe à caractériser tant par sa morphologie que par sa nature.

Pour mettre en forme des aérogels liantés, différents procédés sont décrits dans la littérature. Un tel matériau, associant des particules minérales hydrophobes et un liant en phase aqueuse est un challenge de formulation en soi, L'étude comparative réalisée antérieurement à ce travail de thèse, conjointement au laboratoire MATEIS et à EDF dans le cadre du projet SIPABAT, a abouti à la mise au point d'un procédé similaire à celui d'un micro béton hydraulique faiblement dosé en liant, sa rhéologie terre humide permet un démoulage immédiat après compaction: les aérogels sont considérés comme des granulats et sont liantés en voie aqueuse. Un tensioactif amphiphile assure la dispersion des aérogels comme un super plastifiant la défloculation d'un ciment. Les liants minéraux et organiques ont été considérés dans SIPABAT, nous retenons toutefois ici un liant organique unique du fait de ses meilleures performances intrinsèques en conductivité (liant minéral 1000 mW/(m.K) - liant organique 200 mW/(m.K)) mais aussi du fait des excellentes performances obtenues sur produit fini, égales à 14,9 mW/(m.K) [1].

Les amphiphiles sont unanimement décrits dans la littérature comme des molécules essentielles pour l'obtention de propriétés fonctionnelles durables sur des composites. Leur impact sur les propriétés fait consensus mais les liens avec les microstructures formées sont peu développés faute de méthodes systématiques d'analyse des microstructures et de définition de marqueurs microstructuraux. Dans le cadre de cette étude sur le développement d'outils de caractérisation d'aérogels, nous choisissons donc de nous appuyer sur deux formulations de référence, qui comportent des fractions volumiques de liant identiques, et différent uniquement par la nature de l'amphiphile considéré. L'optimisation des fractions massiques de ces deux formulations de référence est hors champ de notre programme de travail et fera l'objet de travaux applicatifs ultérieurs.

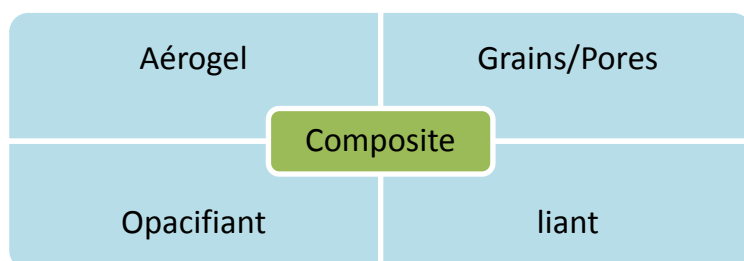
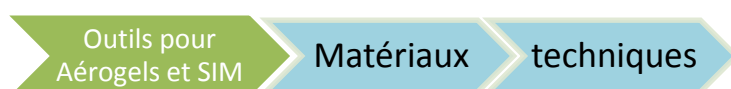


Figure 1 : système formant le composite

Une fois les techniques de caractérisation développées et la définition des marqueurs microstructuraux validée, nous étudierons des formulations innovantes. Deux exemples seront présentés dans ce mémoire : un autre système liant et une nouvelle génération d'aérogel incluant un opacifiant intra granulaire. Nos matériaux peuvent être résumés par un système quaternaire représenté sur la Figure 1. Ce composite a la particularité d'être structuré sur plusieurs échelles (de la dizaine de nanomètres à la centaine de microns) pour les aérogels, les pores et le système liant. Un seul composant, l'opacifiant, est restreint en taille et centré sur quelques microns. Physiquement, la rhéologie des matériaux étudiés est très diverse : suspension diluée pour le liant, empilement granulaire sec, suspension granulaire dense pour le matériau frais.



Ce deuxième chapitre de thèse est structuré en deux parties, une dédiée au Matériaux étudiés (Aérogels et Matériau composite Super Isolant), et l'autre au développement des outils de caractérisation.

## I.2 Aérogels

Les aérogels sont synthétisés par une voie mixte acide basique à partir d'un précurseur hydrolysé de type TEOS. Ce précurseur, (P75E20, PCAS) est actuellement commun à plusieurs études sur les super-isolants soit (i) des monolithes fabriqués par séchage supercritique [2, 3], soit des composites granulaires fabriqués par séchage ambiant puis lianté [PAREXit].

Le procédé d'obtention du gel nanostructuré utilise quatre matières premières principales : un monomère hydrolysé, un solvant, un hydrophobant, un ou plusieurs lavages. Il suit des étapes classiques : initiation, obtention d'un sol puis d'un gel, mûrissement du gel, lavage, hydrophobisation par addition de groupements triméthyl, puis séchage à température ambiante. La Figure 2 schématise comment la structure du gel en 'collier continu de particules secondaires de silices' se forme, et la Figure 3 rappelle les réactions chimiques.

En conditions de séchage à température ambiante, le séchage permet le retrait du solvant. Il s'accompagne d'un retrait contrôlé qui induit une localisation de la fissuration sans perte de la porosité nanostructurée du gel. Des grains d'aérogels translucides et polyédriques, comportant deux phases nanostructurées (squelette de particules de silices, et porosités intra grains), sont ainsi produits.

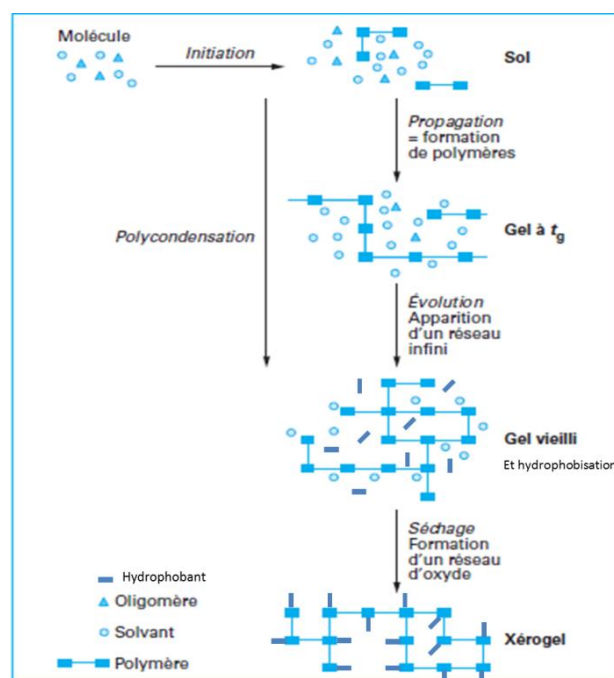


Figure 2 : Histoire d'un aérogel, des molécules au gel de silice après séchage ambiant [4]

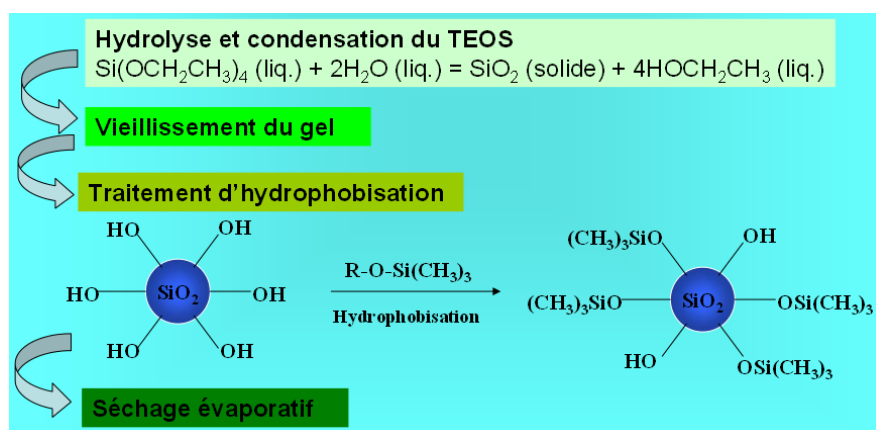


Figure 3 : Principales réactions chimiques impliqués dans la synthèse des aérogels [5]

Dans un objectif MSI (Matériaux Super-Isolants), ces grains d'aérogels seront le composant principal des systèmes isolants. Au vu des Analyses de Cycle de Vie (ACV) disponibles, sur d'autres matériaux de construction, on anticipe déjà que la maîtrise de la chimie des procédés est nécessaire pour limiter l'impact carbone de ce matériau en optimisant le choix et le volume des solvants utilisés, ainsi que les paramètres du séchage. D'autre part, les applications visées étant des unités de vie (bureau ou logement), il est nécessaire d'être en position d'informer sur deux points (i) la substitution complète du solvant pour assurer le non-rejet de Composants Organiques Volatils (COV) dans les locaux d'une part, et (ii) sur la nature du réseau poreux ouvert hydrophobé apte à garantir un confort hygrothermique. Ceci nécessite d'avoir les outils de caractérisation et de simulation adéquats.

Tous les aérogels utilisés sont fournis par l'entreprise ENERSENS PCAS partenaire du projet ADEME finançant cette étude. Pour le développement des outils de caractérisation, une seule et unique génération de synthèse est présentée parmi l'ensemble étudié. Tous les composites sont réalisés avec un unique lot de production. Les aérogels se déclinent en quatre classes

granulométriques obtenues par tamisage et indicés par la taille du tamis supérieur utilisé en production, la Figure 4 montre des photographies et les granulométries en tomographie de ces échantillons. Les aérogels sont des granules fragiles avec des propriétés mécaniques médiocres. La labélisation retenue pour présenter les matériaux est la suivante ; elle ne caractérise pas la dimension des grains.

- sup40 : grains d'aérogels, petits monolithes
- 10-12 : grains d'aérogels granulométrie grossière
- 3-5 : grains d'aérogels granulométrie médiane
- inf100 : grains d'aérogels, granulométrie très fine

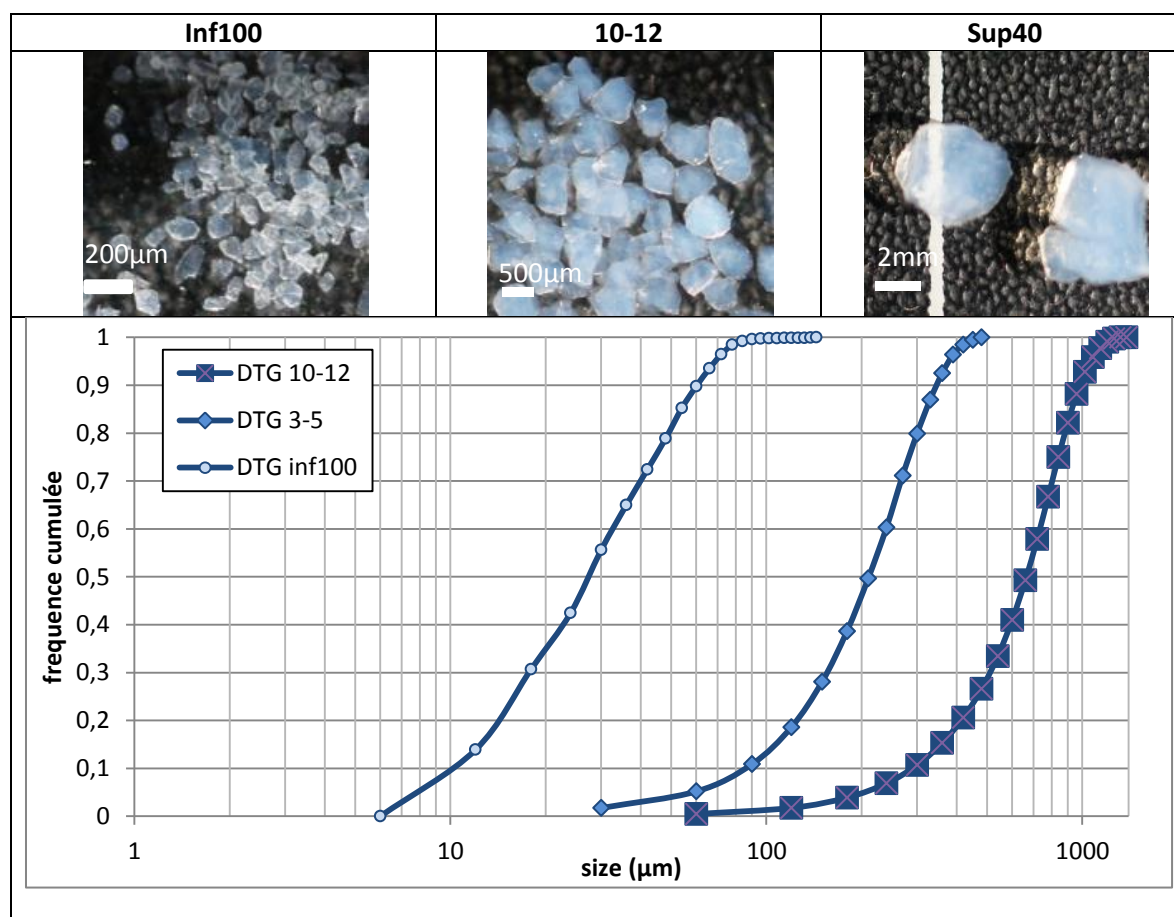


Figure 4 : Etude des grains d'aérogels inf100, 3-5 et 10-12 : a- micrographie optique, b- courbe granulométrique obtenue par tomographie aux rayons X et outil morphologique.

Des essais d'Analyse Thermo Gravimétrique Différentielle (ATD-ATG), de spectrométrie infrarouge, de diffraction des rayons X sont tout d'abord réalisés pour confirmer l'homogénéité des matériaux quel que soit leur classe granulaire. Une caractérisation physique complète est ensuite effectuée pour qualifier les aérogels : une conductivité thermique entre 18 et 22 mW .m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, des masses volumiques apparentes entre 75 et 135 kg.m<sup>-3</sup> en fonction de leur opacification ou non, des surfaces BET très élevées entre 500 et 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les résultats sont détaillés dans les Annexes pour tous les lots et résumés dans le Tableau 1 pour chaque granulométrie.

référence	$\lambda$ (mW/(m,K))			Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )			S BET (m <sup>2</sup> /g)		
	min	moyenne	Max	min	moyenne	max	min	moyenne	max
10-12	19,6	20,4	21,1	0,099	0,107	0,122	828	889	959
3-5	19,2	19,4	19,6	0,886	0,097	0,102	817	878	909
Inf100	18,1	18,8	19,5	0,099	0,112	0,134	829	878	911

Tableau 1 : données mesurées sur l'ensemble des synthèses et des lots d'aérogels disponibles [6].

### I.3 Latex

Le latex utilisé est un Styrene butyl acrylate, (SBA) provenant de BASF, retenu pour sa distribution de taille nanométrique et son tensioactif stérique, greffé en surface : du poly(méthacrylate de méthyl) PMMA.

Le SBA est un copolymère dérivé du styrène et de l'acide méthacrylique en solution aqueuse. Les particules de SBA-PMMA sont mono disperses et leur diamètre est centré sur 210 nm, la transition vitreuse est de 4°C. La densité de la suspension est de 1, la densité du latex filmifié est de 0,8.

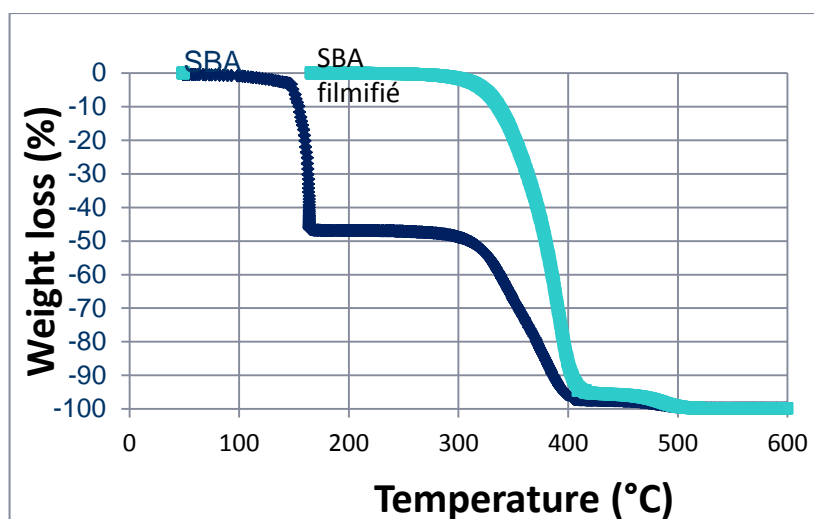


Figure 5 : Analyse thermo gravimétrique du SBA en suspension et SBA filmifié

Une analyse ATG présentée en Figure 5 confirme la présence d'eau dans la suspension : à une perte de masse est initiée à 100°C mais la perte de masse principale apparaît à 160°C (Cette température semble indiquer que l'eau est faiblement liée, puisque pour un sable humide l'ATG détecte la perte de masse à 120°C). La modification de la chaîne butyl acrylate est détectée à 260°C et celle de la partie styrène à 360°C. Ces données sont conformes à la littérature.

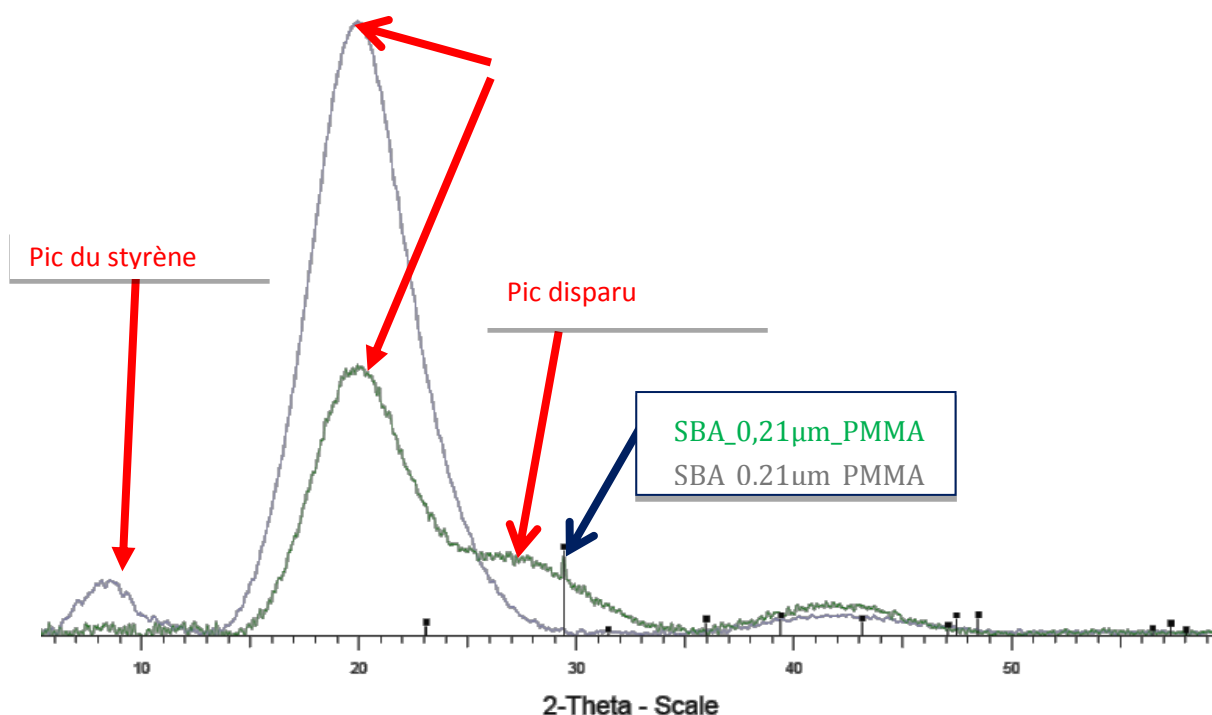


Figure 6 Analyse par diffraction des rayons X du SBA-PMMA en suspension et SBA-PMMA filmifié

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure 6) confirme la présence de styrène (pic à  $8.5^\circ$ ) et butyl acrylate (pic à  $20^\circ$ ). Elle indique un résidu de carbonate de calcium en très faible quantité, certainement une pollution puisque sans rapport avec la synthèse ou à la procédure de filmification.

## I.4 Tensioactifs

La littérature montre que lors de la mise au point de composites amphiphiles, le choix du tensioactif (nature des groupements fonctionnels, taille des molécules, etc...) est un paramètre clef dans l'obtention des propriétés recherchées et dans la robustesse de ses propriétés lors d'une production industrielle. Deux stratégies se dégagent : (i) minimiser la taille d'un tensioactif nano pour une architecture nano structurée ; (ii) assurer le lien en tenant compte des spécificités de chaque composant, avec par exemple un tensioactif à têtes multifonctionnelles utilisant les effets stériques et ioniques.

Dans cette étude, nous retenons en première intention deux tensioactifs spécifiques pour le développement des techniques de caractérisation. Ils diffèrent par leur taille et leur mode d'action et sont présentés ci-dessous :

- Le **triton X-405 (T)**, provenant de Sigma-Aldrich est de faible masse moléculaire et a uniquement un effet stérique. Il est notamment utilisé pour des applications de séparation de phase dans le nettoyage environnemental [7] ou dans la microbiologie[8].
- Le **XPCAS 803 (X)**, provenant de PCAS a un haut poids moléculaire et combine trois groupements fonctionnels ciblés pour assurer une iso- dispersion dans des formulations ternaires. Il est utilisé en peinture pour disperser des charges de nature et de taille diverses. La morphologie de sa molécule conduit à une rigidité importante, ce qui peut permettre la maîtrise des phénomènes de fissuration et retrait.

## I.5 Résumé sur les matières premières de référence

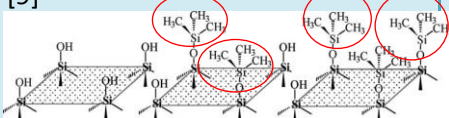
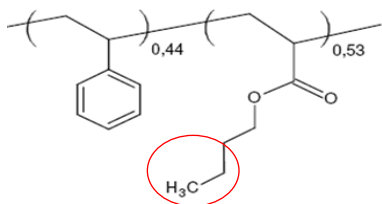
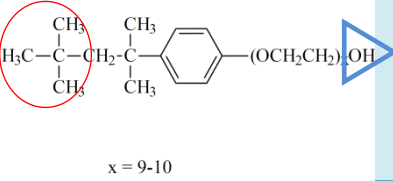
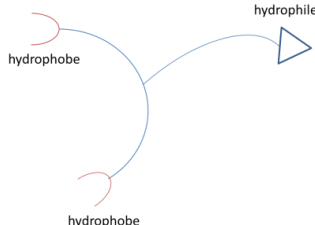
Nom	Nature	Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Forme	Diamètre (nm)
<b>ISOGEL (ENERSENS)</b>	[9] 	-	Grains d'aérogel de silice hydrophobe	5µm-2000 µm
<b>SBA-PMMA (BASF)</b>			Latex : styrene butyl acrylate en suspension dans l'eau avec un stabilisant ionique ( 3% PMMA)	210 nm
<b>Triton x-405 (Sigma Aldrich)</b>	 x = 9-10	1 968	Hydrophile hydrophobe -	qq nm
<b>XPCAS 803 (PCAS)</b>		45 000	Hydrophile - 2 x hydrophobe	20-70 nm

Tableau 2 : matières premières de l'étude utilisées dans les formulations références, pour développer les marqueurs microstructuraux

Toutes les matières premières présentées précédemment et utilisées comme support pour le développement des techniques de caractérisation sont énumérés dans le Tableau 2 ainsi que leur nature, leur poids moléculaire, et leur géométrie.

## I.6 Formulations innovantes

### I.6.1 Autre tensioactif, un siloxane,

En parallèle du travail de développement technique de caractérisation, la recherche de matières premières performantes par les partenaires du projet a conduit à sélectionner un nouveau tensioactif : le BYK pour le caractère facilement modifiable de sa synthèse, son prix de revient, sa disponibilité.

En effet, le tensioactif BYK (Tableau 3) peut être utilisé dans des peintures aqueuses ou les vernis, mais aussi pour les nano composites organiques-inorganiques [10] et enfin dans les mousses polyuréthanes dédiées à l'isolation pour obtenir des cellules très finement structurées [11]. Il réduit fortement la tension de surface afin de permettre un meilleur mouillage des charges à disperser. Il



est sans solvant, en solution aqueuse. Les éléments connus ne mettent pas en évidence de groupe réactif spécifique.

Nom	Nature	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	forme	Diamètre (nm)
BYK-302 (Altana)	polymethylsiloxane	1,04	Additif de surface	NC
ISOGEL OPACIFIE (ENERSENS)	Silice + SiC	0,070-0,100	Aérogel de silice granulaire hydrophobe opacifié	5 µm - 1250 µm

Tableau 3 : matières premières de l'étude utilisées dans les formules innovantes (NC, non communiqué)

### I.6.2 Opacification

Comme indiqué dans le chapitre I (bibliographie) pour optimiser un système isolant, il est nécessaire de traiter la part radiative estimée à près de 15% sur des monolithes [2]. L'opacification est la stratégie retenue ici pour diminuer les transferts thermiques. Elle s'effectue par ajout de particules microniques (i) soit en **intra**-granulaire inclus dans la texture même de l'aérogel lors la réaction sol-gel ; (ii) soit en **inter**-granulaire, dispersés de manière homogène dans les pores inter-grains au même titre que le liant ; (iii) soit combinées intra et inter granulaire (Figure 7).

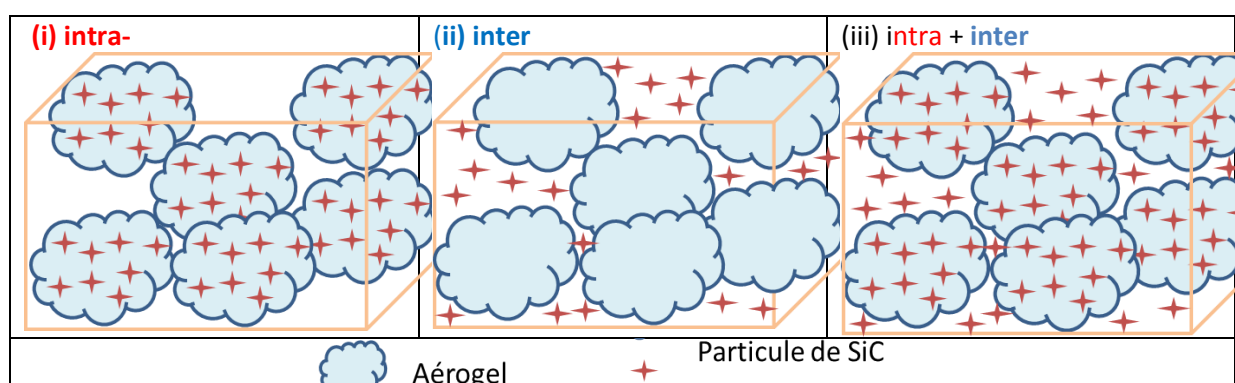


Figure 7 : schéma des aérogels opacifiés en a) intra granulaire, b) inter granulaire, c) intra et inter granulaire.

Ces particules minérales, dont la taille est comprise dans l'intervalle [1-10µm], sont généralement des carbures SiC (Tableau 3) ou de dioxydes de titane TiO<sub>2</sub>. Elles peuvent potentiellement interagir avec les systèmes liants des SIMs. Les quantités nécessaires sont inférieures à 4 % en fraction volumique et sont dans le cadre des lots utilisés ici de 2% pour l'intra-granulaire.

Les formulations d'aérogels correspondantes sont référencées par le nom de l'opacifiant utilisé, adossé à la classe granulaire. A titre d'exemple, un **10-12SiC** correspond donc à un aérogel 10-12 opacifié **intra** granulaire par un carbure de silicium lors de la synthèse sol gel. Les aérogels de silice opacifiés TiO<sub>2</sub> sont des développements intéressants mais ne seront pas présentés dans le cadre de ce travail.

## II. Elaboration du composite et propriétés principales

### II.1 Elaboration

La méthodologie retenue pour mélanger les liants avec les particules d'aérogel est la dispersion aqueuse. Un tensioactif amphiphile assure le mouillage de la surface des aérogels. Ainsi après homogénéisation, on obtient une suspension granulaire dense d'aérogels. Cette suspension est mise en forme suivant les géométries (prisme ou plaque) requises pour les essais et les applications. La faible teneur en liant et le compactage permettent un démoulage immédiat et un séchage rapide des composites. *In fine* le matériau solide sec comporte une très forte fraction volumique d'aérogel et une très faible fraction volumique de liant organique.

#### II.1.1 Le protocole

L'hydrophobie, la résistance mécanique médiocre des aérogels, leur faible masse volumique constituent les principaux verrous technologiques de l'élaboration. Cette complexité impose une rigueur et une traçabilité importante lors de l'élaboration. A cette fin, le protocole décrit par B. Morel dans le cadre de SIPA-Bat est retenu pour notre étude, et détaillé par étape dans l'organigramme de la Figure 8. L'évolution correspondante des microstructures du composite est présentée schématiquement par la Figure 9.

- 1a) Les deux granulométries d'aérogels : 10-12 et inf100 sont mélangées dans les proportions 60 % et 40 % en masse. Puis le mélange est passé au turbulot pendant 15 minutes. Le squelette granulaire est ainsi formé ; il constitue la phase solide du matériau. On a alors un empilement granulaire peu dense.
- 1b) Dans le même temps, le latex en suspension est dilué dans de l'eau et le tensioactif est ajouté dans les proportions présentées dans le Tableau 4. Le mélange liquide est conservé en suspension via la rotation d'une pale plongeante ; on obtient ainsi la phase liante du composite.
- 2) Le squelette granulaire et la phase liante en suspension sont ensuite homogénéisés ensemble pendant 15 min au turbulot, les proportions massiques sont présentées dans le Tableau 5.
- 3) Le mélange composite obtenu est encore malaxé manuellement avec un mouvement de rotation/compression jusqu'à obtention d'un agglomérat monolithique. Le passage d'une suspension granulaire dense à un monolithique correspond à la formation d'un réseau continu par percolation du liant (voir Figure 9c).
- 4) La mise en forme des éprouvettes s'effectue par compactage dans des moules modulaires en téflon pour former des petits barreaux immédiatement démoulés. Les moules conçus sur mesure au laboratoire MATEIS, pour assurer le parallélisme et le démoulage immédiat, sont présentés sur la Figure 10. Les géométries spécifiques (10\*10\*80 mm et 20\*20\*80 mm) sont adaptées aux essais mécaniques en flexion 4 points et à la mesure de conductivité.

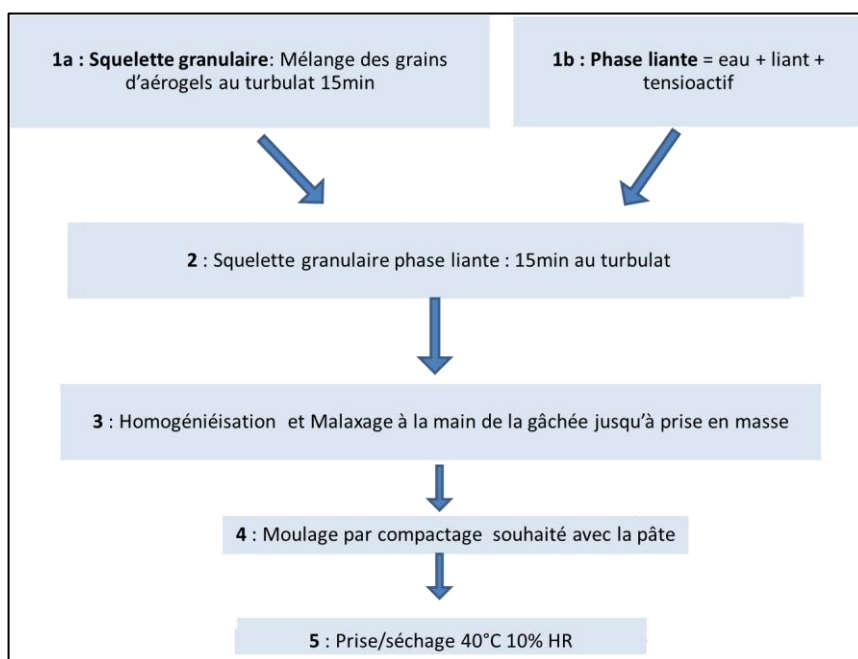


Figure 8 : procédé d'élaboration des composites liantés

Aérogels, avant turbulat	Aérogels , après turbulat	Aérogel liantés mis en forme frais	Aérogel liantés mis en forme sec (retrait)

Figure 9 : Vue schématique de la microstructure lors de l'élaboration du composite deux granulométries : 10-12 et inf100, un liant.

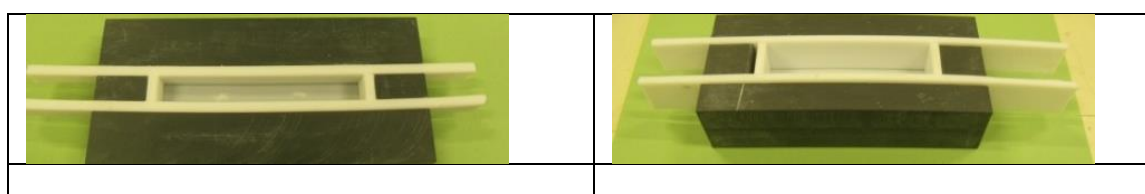


Figure 10 : moules téflon pour élaboration des corps d'épreuve mécanique et thermique

### II.1.2 Les suivis réalisés

Après élaboration, les échantillons sont séchés dans une enceinte climatique à 40°C et 10 % d'humidité relative jusqu'à obtention d'une masse constante. Le suivi de masse est couplé à un suivi dimensionnel pour identifier les retraits volumique et linéique. Le séchage s'effectue pendant 24h minimum<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Le protocole de séchage a fait l'objet d'une étude paramétrique sur 5 jours et sur plusieurs formulations pour déterminer le temps optimum de séchage.

Le protocole qualité associé à l'étude permet d'assurer la traçabilité des paramètres suivants : opérateur, durée de malaxage nécessaire à la transition granulaire dense / solide, température et hygrométrie, masse volumique initiale, coulabilité, tenue au démoulage immédiat.

La qualité des informations relatives aux différentes étapes d'élaboration est nécessaire pour assurer une compréhension des liens microstructures / propriétés et des mécanismes mis en jeu. Les suivis de gâchée sont des documents qui synthétisent toutes les informations sur les formulations sous forme de tableau de données associés à des graphiques. Un exemple de graphe de synthèse sur les formulations massiques à l'état frais et l'état sec (24h après élaboration) est donné dans le paragraphe suivant.

### II.1.3 Les formulations de référence

	Aérogel 10-12	Aérogel inf 100	Latex (dont eau)	Tensioactif	Eau
<b>Triton</b>	21,276 g	14,203 g	8,535 g	0,684 g	57,764 g
<b>XPCAS</b>	21,264 g	14,179 g	8,356 g	3,984 g	57,751 g

Tableau 4: élaboration de la gâchée de composite

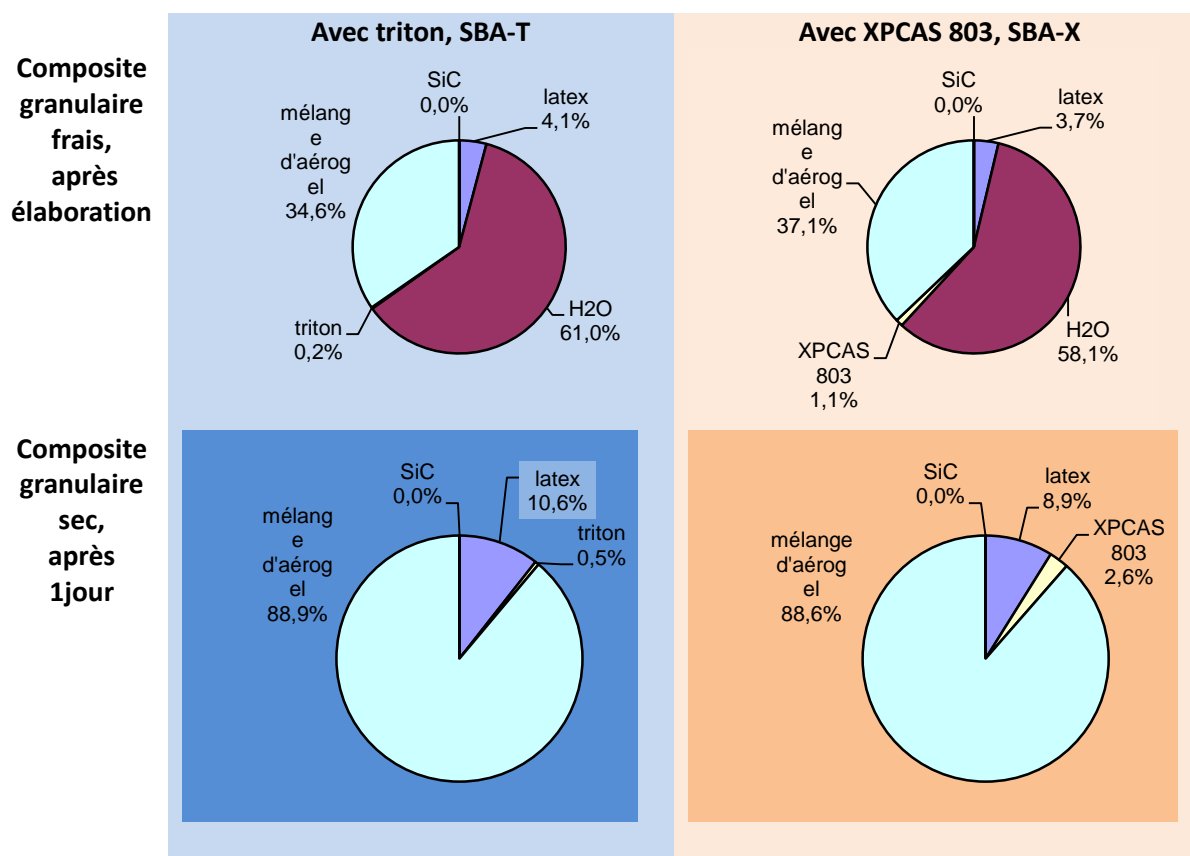


Tableau 5 : Composite super isolant, formulation de référence pour le développement des outils de caractérisation, en fraction massique.

Les composites de référence, utilisés pour la mise au point des techniques de caractérisation, sont réalisés dans les proportions massiques présentées dans les Tableau 4 et Tableau 5. Les fractions massiques immédiates sur composite frais, puis à une échéance de 1 jour sont mises en parallèle dans le Tableau 6. L'eau est initialement le principal composant en masse lors de l'élaboration pour permettre l'homogénéisation (61 et 58 %). Après séchage à un jour, le principal composant tant massique (88,9 – 88,6 %) que volumique, est l'aérogel.

Les paramètres suivants sont connus pour interagir avec les propriétés des composites et sont donc déterminés dès l'élaboration : masse volumique à l'état frais, masse volumique à l'état sec, porosité estimée, taux de séchage, retrait, dosage réel en aérogel ( $\text{Kg/m}^3$ ) dans le matériau durci. Le Tableau 7, présente une synthèse des caractéristiques mesurées sur une gâchée, puis sur sept éprouvettes mises en forme, pour les deux formulations de référence.

Echantillon	SBA Triton Aérogel	SBA XPCAS 803 Aérogel
<b>Densités et Rapport massique</b>		
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) à l'état frais	0,339	0,333
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) à l'état sec	0,149	0,163
Rapport massique liquide/solide frais	1,89	1,98
<b>Retraits linéaires et volumiques</b>		
Retrait linéaire ( $\Delta L/L$ %)	0,9%	3,0
Retrait volumique ( $\Delta V/V$ %)	5,0%	9,0%
<b>Porosités et compacité</b>		
Porosité totale estimée	83,0%	85,0%
Compacité en grains d'aérogel (pesée)	79,0%	89,0%
Porosité inter-granulaires (pesée)	21,0%	11,0%
<b>Teneur en aérogel et en liant</b>		
Masse de grains d'aérogel dans un SIM à l'état sec ( $\text{kg/m}^3$ )	116	135
Fraction volumique d'aérogel	81,0%	83,0%
Fraction volumique de liant ( $d_{\text{liant}} = 0,8$ )	2,4%	1,5%

Tableau 7 : caractéristiques des échantillons lors de l'élaboration des éprouvettes

## II.2 Vers des Matériaux structurés multi-échelles

Les techniques de caractérisation de matériaux disponibles sont multiples et peuvent être hiérarchisées en fonction des échelles qu'elles peuvent potentiellement observer (Figure 12).

Si l'on croise ces possibilités expérimentales et les données sur nos matériaux structurés à différentes échelles, il est possible de proposer des observations 'par partie' du matériau.

La première échelle caractéristique intéressante est celle des pores à l'intérieur des aérogels = intra grain (quelques nanomètres), ce sont eux qui pilotent les propriétés thermiques. Ces pores sont délimités par des particules élémentaires et secondaires de silice, ou bornés par des agrégats qui peuvent dessiner des agglomérats. Pour analyser cette échelle du matériau de l'ordre de la centaine de nm, nous utiliserons la BET et la porosimétrie au mercure assistée de la microscopie (en transmission ou à balayage) classique ou 3D.

La seconde échelle est celle des agglomérats insécables, eux même imbriqués qui conduisent à la formation de grains monolithes d'aérogel. Ce sont des grains translucides, les plus gros en tailles sont observables à l'œil nu. Leur transparence informe directement sur la taille des hétérogénéités qu'ils contiennent. Dans ce cas nous emploieront principalement la tomographie aux rayons X nous permettant de décrire, avec des résolutions de 700 nm à 15 microns, les échelles d'analyse pertinentes.

Dans un troisième temps nous étudierons la localisation du liant dans les porosités inter granulaires, et la morphologie de la phase liante, c'est-à-dire les liens ou les ponts formés par l'ensemble 'liant et surfactant' entre les grains d'aérogels. Cette étude à l'échelle nanométrique est réalisée en mettant à profit la résolution de l'ESEM en mode WET-STEM.

Pour terminer, nous caractériserons la microstructure du composite lianté de l'échelle micrométrique à l'échelle millimétrique, par tomographie aux rayons X. Les microstructures 3D obtenues sont ensuite mises en regard des propriétés d'usage mécaniques et thermiques déterminées. Les techniques et leur échelle d'observation sont présentées dans la Figure 11.

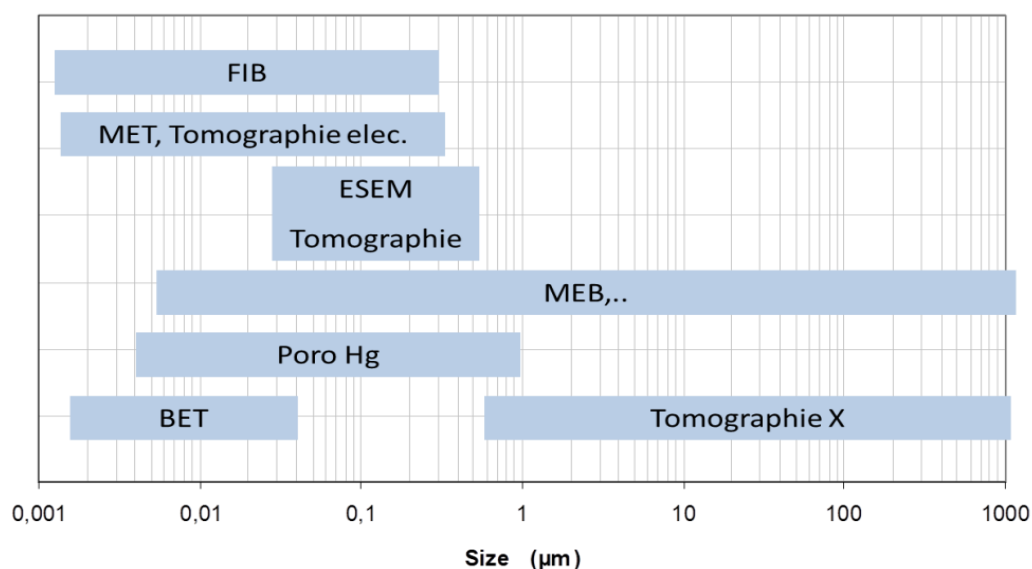


Figure 11 : cartographie des techniques d'analyses nécessaires pour caractériser ces matériaux architecturés multi-échelles

En reprenant le schéma du chapitre I montrant un réseau de silice à l'intérieur d'un grain d'aérogel, on peut maintenant superposer la porosité inter granulaire, et intra-granulaire et proposer des méthodes pour la décrire (Figure 12).

Composite granulaire : 2 tailles de grains + 1 liant dans la porosité inter grains	Porosité inter Granulaire en blanc	Zoom sur contact entre grains : porosité inter grain nano	Porosité inter agglomérat	Porosité intra agglomérats	Porosité inter particules en noir
Poro Hg	Tomo X	Poro Hg, Tomo X, BET	tomo MET	BET, poro Hg, SAX tomo MET	BET, tomo MET

Figure 12: schéma présentant la porosité multi-échelles de nos SIM, composites granulaires liantés d'aérogels

## II.3 Propriétés d'usage des deux formulations composite de référence

Echantillon	SBA Triton Aérogel	SBA XPCAS 803 Aérogel
Conductivité (mW/m.K)	15,0	15,9
Contrainte à la rupture (MPa)	0,048	0,059
Déformation à la rupture	3%	6%
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à l'état sec	0,149	0,163
Retrait volumique ( $\Delta V/V$ %)	5%	9%
Porosité totale estimée	81%	83%
Compacité en aérogel (pesée)	79%	89%
Masse d'aérogel dans les éprouvettes à l'état sec (kg/m <sup>3</sup> )	116	135

Tableau 8 : propriétés principales des composites

Les mesures réalisées dans le cadre des études préalables sur les MIS (Tableau 8) indiquent une conductivité thermique approchant les 15 mW/(m.K), très en dessous des 20 mW/(m.K), limite relative aux superisolants, et des propriétés mécaniques suffisantes pour une intégration dans un système isolant. Lorsque l'on tente de relier directement conductivité (15 / 15,9) et masse volumique (0,149 / 0,163) ou conductivité et compacité en aérogel (79-89), aucun lien direct n'est trouvé. D'où l'intérêt d'étudier plus avant la microstructure du composite et de chacune de ses phases grains / pores et liant inclus dans la porosité inter-granulaire et d'envisager la formulation comme une optimisation multicritères.

## III. Analyse microstructurale

### III.1 Pycnométrie et Porosimétries

#### III.1.1 Masses volumiques des échantillons

Les masses volumiques du squelette de silice et des grains d'aérogel sont des paramètres de suivi importants pour ces matériaux, elles doivent donc être déterminées avec précision. Les techniques classiques ne sont pas toujours aisées à mettre en œuvre avec des matériaux aussi légers, électrostatique et volatiles, nous présenterons ici les techniques et procédures utilisées dans ce travail.

##### III.1.1.1 Pycnométrie He, Masse volumique du squelette : mv squelette

La pycnométrie à l'hélium rend possible la mesure de la masse volumique du squelette de silice dans les aérogels. A une température donnée, de l'Hélium (molécule de petite taille) est injecté à pression P1 connue dans une première enceinte de volume V1 connu. Puis, ce gaz est détendu dans la chambre de mesure contenant l'échantillon à analyser. La nouvelle pression du gaz P2 permet de déduire le volume V2 occupé par le gaz, par application de la loi des gaz parfaits :



$$P_1 V_1 = nRT = P_2 V_2$$

Avec : n le nombre de moles de gaz présent dans l'enceinte,

R la constante des gaz parfaits,

T la température de mesure, d'où

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

Connaissant avec précision le volume de la cellule de mesure, le volume occupé par le squelette solide de l'échantillon ( $V_s$ ) est alors déduit par simple rapport des pressions mesurées, et différence de volume. Pour cette technique de détermination de la masse volumique, le gaz utilisé doit être inerte chimiquement, et avoir un faible diamètre qui lui permettra de pénétrer dans des pores de petite taille. L'hélium est très souvent utilisé, l'argon est parfois préféré.

Une fois le volume  $V_s$  de l'échantillon déterminé, on peut naturellement en déduire la masse volumique du squelette de l'échantillon. Dans notre cas, c'est le rapport entre la masse d'aérogel de silice introduite dans le pycnomètre et le volume déterminé par pycnométrie :

$$\rho_s = \frac{m}{V_s}$$

Une petite partie des pores (pores < 0.05 nm et/ou fermés) seront inaccessibles aux atomes d'hélium mais nous considérons cette fraction non mesurée négligeable dans notre cas.

$$\Delta\rho_s = \rho_s \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V_s}{V_s}$$

Les mesures de masse volumique de squelette sont réalisées sur un appareil Micromeritics AccuPyc 1330 (Figure 13) avec des échantillons de masse comprise entre 350 et 450 mg. Les pesées sont réalisées sur une balance au dixième de mg, pour assurer une bonne précision de mesure.



Figure 13: pycnomètre à Hélium. Détermination de la masse volumique du squelette de silice

Afin d'obtenir des mesures fiables de masse volumique apparente, pour chaque matériau trois essais sont réalisés sur un même lot. Nous présenterons dans les chapitres suivants uniquement les moyennes et écart-type. A titre d'exemple, le Tableau 9 donne le détail des trois mesures pour l'aérogel 10-12.

Le Tableau 9 présente la densité squelettique moyenne obtenue sur un aérogel de 10-12. La valeur de  $1,6 \text{ g/cm}^3$  peut sembler faible en première lecture. Elle est caractéristique des aérogels qui comportent certes de la silice mais également des groupements OH et hydrophobants.



Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )
10-12 1	1,590
10-12 2	1,620
10-12 3	1,580
Moyenne	<b>1,60</b>
Ecart type	<b>0,02</b>

Tableau 9 : les trois mesures de masse volumique sur un même échantillon donnent une moyenne et un écart-type utilisés dans la suite du manuscrit.

### III.1.1.2 Masse volumique apparente d'un empilement par pesée

Les masses volumiques apparentes des échantillons ont été mesurées par une méthode normée [NF 95112] : la densité tassée par pesée. Un contenant cylindrique en polyéthylène a été choisi pour préparer, caractériser et conserver les empilements granulaires et faciliter les futures acquisitions d'image 3D en tomographie.

Pour chaque mesure sur empilement, le contenant est rempli une première fois avec les grains d'aérogels puis tapé pour tasser les grains. Connaissant la masse d'aérogel et le volume du contenant, on calcule la masse volumique apparente de l'échantillon. Une balance de précision au milligramme est utilisée pour toutes les mesures, ce qui conduit à des erreurs de l'ordre de  $10^{-4}$  sur les valeurs unitaires. Les résultats sont moyennés sur trois essais. L'écart type entre les mesures est alors supérieur à l'incertitude liée aux pesées. A titre d'exemple la densité tassée mesurée sur un 10-12 est de  $0,10279 \pm 0,00005$  (Tableau 10) et la densité moyennée sur 3 essais est égale à  $0,11 \pm 0,01$  (Tableau 11 ). Tous les résultats seront exprimés sur ce format.

$$\rho = m_{\text{aérogel}} / V_{\text{flacon}} \quad \Delta\rho = \rho \left[ \Delta m_{\text{aérogel}} / m_{\text{aérogel}} + \Delta V / V \right]$$

Echantillon	Masse eau= Vol flacon (g ou cm <sup>3</sup> ) Moyenne +/- écart-type	Masse aérogel (g)	Masse volumique apparente aérogel $\rho_{app}$ (g, cm <sup>3</sup> )
10-12	39,905 +/- 0,001	4,102 +/- 0,001	0,10279 +/- 0,00005

Tableau 10 : masses volumique, détail d'une mesure sur échantillon 10-12

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app_{NF}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )
10-12 1	1,590	0,102
10-12 2	1,620	0,122
10-12 3	1,580	0,106
Moyenne	<b>1,60</b>	<b>0,11</b>
Ecart type	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>

Tableau 11 : masses volumique apparente et squelette, synthèse de trois mesures, prélèvement d'un 10-12

### III.1.1.3 Masse volumique de grain par pycnométrie Hg

La pycnométrie au mercure permet d'obtenir la masse volumique des grains d'aérogels. En effet, lors de la première intrusion de mercure, le volume de mercure correspond au volume de la cellule non occupée par l'échantillon en considérant l'échantillon = empilement granulaire. Et lorsque que la pression va augmenter, le mercure va pénétrer dans le volume inter granulaire, on peut alors considérer à basse pression (de 0,0036MPa à 0,02MPa) qu'on a rempli le volume inter granulaire. Nous obtenons donc une estimation de la masse volumique de grain notée  $\rho_{\text{grain Hg}}$  grâce à l'équation suivante :

$$\rho_{\text{grain Hg}} = \frac{m_{\text{ech}}}{\frac{m_{\text{ech}}}{\rho_{\text{bulk}}} - V_{0,02\text{MPa}}} \times m_{\text{ech}}$$

### III.1.1.4 Résumé des masses volumiques mesurées sur les grains d'aérogel

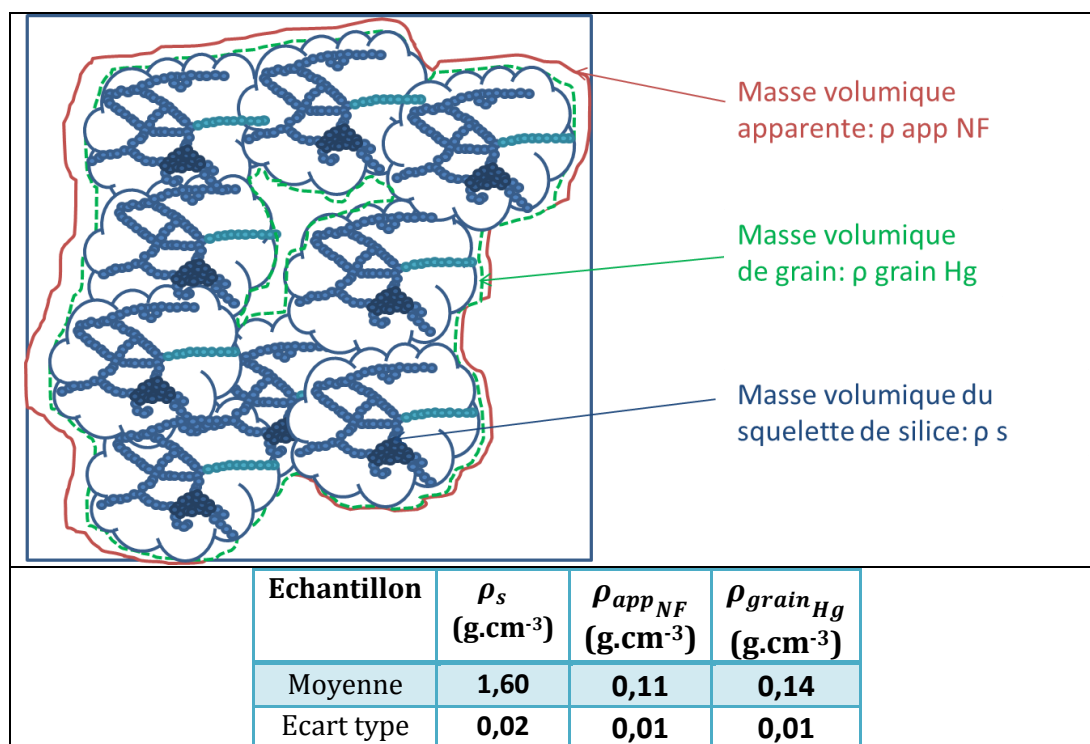


Tableau 12 : masses volumiques du squelette, masse volumique apparente normée et par pycnométrie Hg

Les valeurs sont cohérentes entre elles puisque la masse volumique du squelette de silice est très supérieure à la masse volumique d'un grain d'aérogel qui est elle-même supérieure à la masse volumique de l'empilement granulaire.

### III.1.2 Adsorption/Désorption d'azote : BET, BIH

#### III.1.2.1 Principe

La caractérisation par sorption de gaz, ici du diazote ( $N_2$ ), met en jeu l'interaction entre le gaz à sa température de liquéfaction (77K dans le cas de  $N_2$ ) et l'adsorbant en deux temps :

1) En premier lieu, lorsque la pression augmente, l'interaction entre le gaz et l'adsorbant a pour effet une adsorption d'une quantité caractéristique du gaz à la surface de l'échantillon. A l'équilibre et à une température  $T$  donnée, cette quantité est fonction de la pression relative du gaz :

$$Pr = \frac{P}{P_0}$$

avec  $P$  la pression partielle et  $P_0$  la pression de saturation à la température  $T$

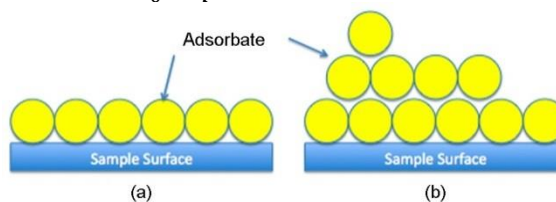


Figure 14 : schéma de l'adsorption des molécules de gaz à la surface d'un matériau. a) une seule couche selon le modèle de Langmuir, b) plusieurs couches selon la théorie BET. [cnx.org]

2) Dans un deuxième temps, lorsque la pression diminue, la désorption du gaz a lieu. On obtient alors l'isotherme d'adsorption/désorption représentant le volume de molécules adsorbées en fonction de la pression du gaz, pour lequel on considère que le système est à l'équilibre en chaque point. Grace aux isothermes d'adsorption/désorption d'azote tracés, on utilise les données brutes donnant le volume d'azote adsorbé en fonction de  $Pr$  pour déterminer deux caractéristiques : la surface spécifique, et le volume poreux spécifique, ainsi qu'une courbe donnant la distribution en taille de pores (DTP).

Quatre points doivent être pris en compte lors des expérimentations :

➤ Premièrement, la taille des particules du gaz utilisé est très importante : plus les particules sont petites, plus elles permettent de mesurer précisément la surface spécifique, comme illustré sur la Figure 15. L'azote  $N_2$ , de surface moyenne occupée  $a_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ , est couramment utilisé pour la détermination de la surface spécifique, et s'applique bien au cas des silices tout comme l'Argon.

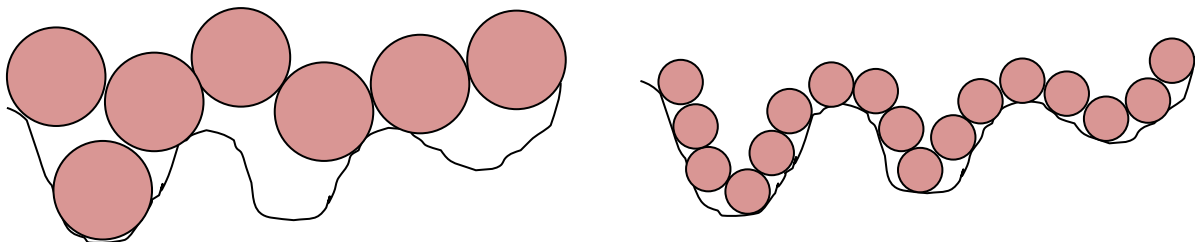


Figure 15 : Illustration de l'adsorption de molécules de gaz de tailles différentes par un solide

- Deuxièmement, le gaz doit être inerte vis-à-vis du solide analysé pour avoir une mesure fiable de la surface spécifique. C'est le cas de l'azote avec la silice.
- Enfin, le solide doit être dégazé, de sorte qu'aucune molécule gazeuse ne soit présente au début de l'expérimentation. Pour cette raison les matériaux sont séchés sous vide avant chaque mesure de sorption.
- La masse doit être représentative et connue avec précision, mais aussi permettre d'obtenir un équilibre dans un temps compatible avec une caractérisation de laboratoire.

L'équation connue sous le nom d'équation BET, qui permet d'estimer la valeur de la capacité de la monocouche  $V_m$ , c'est-à-dire la quantité d'adsorbat nécessaire à la couverture complète de la surface avec une seule couche de molécules est rappelée ci-dessous:

$$\frac{P_r}{(P_0 - P_r) \times V} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P_r}{P_0}$$

Avec :  $P_r$  la pression relative (MPa)

$P_0$  la pression de saturation (MPa)

$V_m$  la quantité de gaz adsorbé en une couche à la pression  $P_r$

$V$  la quantité de gaz adsorbé

$C$  paramètre constant dépendant de l'interaction entre la surface et l'adsorbat.

### Classification des isothermes

Ces isothermes d'adsorption/désorption révèlent des caractéristiques texturales du matériau étudié. Leur analyse permet d'apporter des informations sur la présence d'une microporosité [ $< 2\text{nm}$ ], mésoporosité [ $2\text{-}50\text{ nm}$ ] et/ou macroporosité [ $> 50\text{nm}$ ]. L'analyse des isothermes peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en six types, décrites par l'IUPAC [12] comme on peut le voir sur la gauche de la Figure 16.

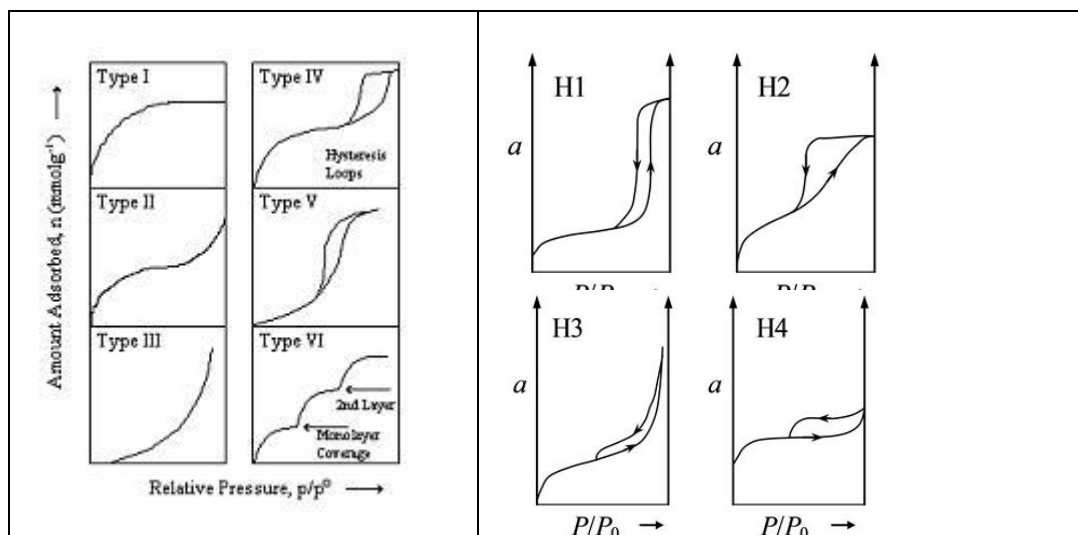


Figure 16 : Les différents types d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote selon l'IUPAC

Les isothermes de type 4 et 5, présentant une boucle d'hystérèse, révèlent une condensation capillaire, non réversible, dans un échantillon mésoporeux, sur une surface mouillante (IV) et non mouillante (V). En regardant plus précisément la position de la boucle d'hystérèse, on peut trouver un indicateur de la taille des mésopores : plus elle est située à  $P_r$  élevée plus les mésopores sont de grandes dimensions et se rapprochent de  $50\text{nm}$ . L'isotherme de type VI est observé dans le cas d'une

adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres et est représentatif d'un matériau très ordonné.

Ensuite la morphologie de la boucle d'hystérèse permet d'obtenir des informations plus précises sur la texture mésoporeuse. D'après la classification IUPAC, on peut distinguer quatre types de boucles (Figure 16 droite). Plus particulièrement, le type H2 est représentatif d'un réseau de pores interconnectés de différentes tailles et formes.

### Calcul de la surface spécifique

L'analyse par adsorption/désorption d'azote permet également le calcul de la surface spécifique. La surface spécifique (ou aire massique) d'un matériau poreux se définit comme la surface accessible pour 1 g de matière. Exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ , elle s'oppose à la surface apparente. Si on prend en exemple un solide rugueux, la surface apparente sera l'aire visible à l'échelle macroscopique, tandis que la surface réelle sera plus importante du fait des rugosités. La Figure 17 illustre ce phénomène dans une direction, et il faut l'appliquer dans les trois directions de l'espace.

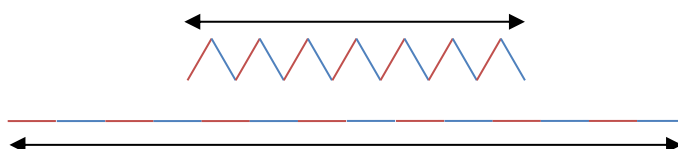


Figure 17 : Illustration de la différence entre surface apparente (en haut) et surface spécifique (en bas).

Estimer la surface spécifique d'un solide poreux peut se faire par l'adsorption d'un gaz sur le solide selon la théorie BET (Brunauer, Emmett, Teller) [13]. Cette méthode s'appuie sur la théorie de Langmuir qui décrit un phénomène de chimisorption mono moléculaire et étend le mécanisme à un phénomène de physisorption multimoléculaire. La surface spécifique  $A_{spec}$  est égale au produit du nombre de particules adsorbées par la surface moyenne occupée par une molécule d'adsorbat [14]. Cela se traduit par la formule suivante :

$$A_{spec} = S_{BET} (\text{cm}^2/\text{g}) = a * n * N_A = V_m \times N_A \times \sigma$$

où  $a_{N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$ ,  $n$  est le nombre de moles adsorbées,  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) et  $\sigma$  la section de surface de la molécule de  $\text{N}_2$  ( $\text{nm}^2$ ) [15]. L'erreur sur la mesure de la surface BET est d'environ 2%.

A partir de ces mesures, faite sur la partie quasi-linéaire, pour des pressions entre 0,05 et 0,3, et grâce à la théorie BET, le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche de gaz autour du solide est déterminé.

Les surfaces spécifiques mesurées sur nos échantillons rassemblées dans le tableau 13 sont énormes de l'ordre de  $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app_{NF}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app_{Hg}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
10-12 1				881
10-12 2				828
10-12 3				955
Moyenne 10-12	1,60	0,11	0,12	890
Ecart - type	0,02	0,01	0,01	50

Tableau 14 : masses volumiques, et surfaces BET pour 3 échantillons de 10-12

### Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution en taille de pores (DTP)

La méthode utilisée pour estimer la distribution en taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, appelée méthode BJH [16]. Cette méthode s'applique sur la branche de désorption de l'isotherme et repose sur l'application de l'équation de Kelvin :

$$r_m = \frac{2\gamma \times V_{L,mol}}{R_G \times T \times \ln(P_r)} = \frac{-0,415}{\ln(P_r)}$$

Avec :  $r_m$  le rayon du ménisque formé par un liquide complètement mouillant

$\gamma$  la tension de surface du liquide condensé (8,85 m.Nm<sup>-1</sup>)

$V_{L,mol}$  son volume molaire (34,71 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$R_G$  la constante des gaz parfaits

$T$  la température (77K ici)

$P_r$  la pression relative.

Ce calcul s'appliquant sur la branche de désorption, il faut prendre en compte l'épaisseur  $t$  de la multicouche déjà adsorbée dans les pores à la pression  $P_r$  pour déterminer la taille des pores  $r_p$  :

$$r_p = r_m + t$$

La méthode BJH repose sur un certain nombre d'hypothèses, telles qu'une texture poreuse indéformable et une adsorption multimoléculaire se produisant sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane. Il est ainsi possible de reconstruire la DTP à partir de la pression relative.

### III.1.2.2 Expérimental

Les analyses par sorption d'azote à 77K sont réalisées avec un appareil Belsorp Max de la société BEL JAPAN.INC sur le site d'EDF<sup>2</sup> (voir Figure 18). La masse des échantillons analysés est comprise entre 120 et 160 mg, ce qui correspond à une surface correcte et représentative à analyser. Avant l'analyse, les aérogels sont placés dans une enceinte climatique à 40°C pendant 24 heures.

<sup>2</sup> EDF les Renardières Département MMC



Figure 18 : appareil Belsorp Max de la société BEL JAPAN.INC

### III.1.2.3 Limitations

Dans le cas de matériaux de type aérogels et présentant un porosité très importante, Scherer [17] et Reichenauer [18] ont démontré que l'analyse par sorption d'azote ne permettait pas de détecter le volume poreux complet (calculé théoriquement à l'aide de la masse volumique apparente et de la masse volumique du squelette solide). Les volumes poreux sont alors fortement sous-estimés, de l'ordre de 50% pour notre type d'aérogels. Par conséquent, la distribution en taille de pores est partielle et faussée pour des tailles supérieures à 50 nm. Nous limiterons les courbes résultats présentées aux tailles de pores inférieures à 50 nm. Cela est dû à la contraction des pores et à la déformation plastique du réseau compressible de silice, sous l'action des forces capillaires intenses exercées par l'azote sur les parois des pores.

La masse de matériau étudié intervient au premier ordre dans le calcul d'erreur. Pour cela, un pistolet anti électricité statique est utilisé pour forcer les aérogels à se déposer au fond de la cellule de mesure. Ceci évite des erreurs de l'ordre de 0,01 mg ayant pour conséquence une erreur de 1% sur la surface BET.

### III.1.2.4 Résultats

Le tableau ci-dessous (Tableau 15) présente un résultat type sur un aérogel 10-12, et la figure associée (Figure 19) donne la répartition en taille de pores. Ce type de présentation sera utilisé dans le reste du mémoire. Les lots d'aérogels de notre étude sont formulés pour favoriser les nanopores inférieurs à 30 nm, il nous paraît donc important de leur dédier un marqueur et de ne pas réduire l'essai au volume total caractérisé par la méthode BET



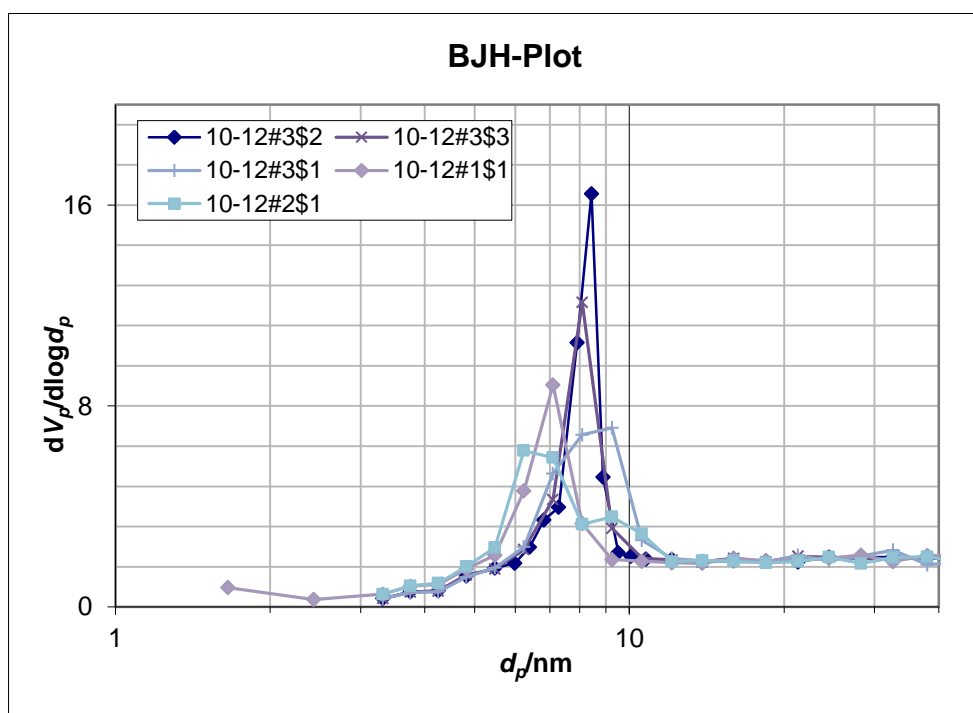


Figure 19 : résultats de taille de pores avec adsorption/désorption d'azote

Le pourcentage total de pores analysés est donné par la relation suivante. Comme il évolue peu pour nos matériaux, il donne une idée de la fiabilité de la mesure et sera uniquement représenté dans les tableaux récapitulatifs en annexe. :

$$\%_{\text{pores analysés}} = \frac{V_{\text{pores analysés}}}{V_{\text{pores total}}} = \frac{V_{\text{pores analysés}}}{V_{\text{total de la poudre}} - V_{\text{de matière}}} = \frac{V_{\text{pores analysés}}}{\frac{1}{\rho_{\text{poudre}}} - \frac{1}{\rho_{\text{squelettique}}}}$$

Le pourcentage du volume analysé reste faible, cette mesure de volume de pores par BET est intéressante mais partielle, elle doit être couplée à d'autres techniques pour caractériser tous les nanopores du grain d'aérogel. Cette détermination indique clairement que 30% des pores mesurés sont centrés sur moins de 10 nm et sont donc extrêmement intéressants pour l'effet Knudsen. La surface spécifique déterminée est proche de 900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, cette nano-rugosité des grains d'aérogels sera particulièrement pertinente pour architecturer les contacts entre grains, mais pourrait à l'inverse imposer des fractions massiques de liant importantes.

Le Tableau 15 rassemble les résultats présentés dans cette partie sur les grains de granulométrie 10-12.

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	%V poreux mesuré par BET	Diam [étendue]	$V_{BET<30nm}$ cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	$V_{BET\text{ total}}$ cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
<b>10-12 1</b>	1,590	0,102	881	40%	9 et 7	2,25	3,66
<b>10-12 2</b>	1,620	0,122	828	52%	9 et 8	2,18	3,91
<b>10-12 3</b>	1,580	0,106	955	42%	9 et 6	2,26	3,70
<b>Moyenne 10-12</b>	<b>1,60</b>	<b>0,11</b>	<b>888</b>	<b>45%</b>	<b>9 et 7</b>	<b>2,23</b>	<b>3,76</b>

Tableau 15 : Mesures BET, masses volumiques, diamètres de pores, pourcentages analysés et volumes poreux pour trois échantillons de 10-12.



### III.1.3 Porosimétrie au mercure

#### III.1.3.1 Principe général

La porosimétrie au mercure est une méthode classiquement utilisée pour caractériser la structure d'un matériau poreux non déformable. Cette technique est basée sur le phénomène suivant : grâce à sa tension superficielle élevée, le mercure ne pénètre pas spontanément dans un réseau poreux. L'intrusion du mercure n'a lieu qu'avec l'application de pressions croissantes. Mesurant un volume poreux intrudé, à chaque pas de pression, Washburn [19] donne le volume poreux associé au rayon d'accès du pore selon l'équation proposée ci-dessous. Il s'appuie sur une hypothèse de pores ouverts, dont la morphologie est cylindrique avec un rapport d'élancement 2. La courbe à l'intrusion décrit la pénétration du mercure dans les pores de plus en plus petits :

$$r_p = - \frac{2 \times \gamma \times \cos \theta}{P}$$

Avec :

- $r_p$  le rayon de pores
- $P$  la pression à laquelle le mercure pénètre dans les pores
- $\gamma$  la tension de surface du mercure ( $0,485 \text{ N.m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ )
- $\theta$  l'angle de contact entre le ménisque du mercure et la surface de l'échantillon (pris à  $140^\circ$ )

L'application de pressions allant de  $10^{-3}$  à  $400 \text{ MPa}$  permet, pour des matériaux non déformables, de décrire une gamme de diamètres d'entrée de pores allant de  $400 \mu\text{m}$  à  $3 \text{ nm}$ .

Daian [20] pour des matériaux poreux, utilise la connaissance de l'hystérésis d'adsorption/désorption pour approcher au mieux le diamètre réel du pore, alors que Pirard [21] propose un modèle alliant mécanique compressible du squelette et intrusion de mercure donc basé sur l'équation de Washburn. Pour nos aérogels ultra poreux, nous utiliserons la mécanique uniquement, qui permet en postulant une morphologie de squelette et un mode de ruine, d'associer un rayon poreux à chaque pression.

#### III.1.3.2 Application particulière aux aérogels de silice

La méthode de Pirard [21] constitue une référence pour la caractérisation des aérogels. Comme dans le cas de la BET, pour les aérogels peu denses que nous étudions, cette méthode est partielle et caractérise moins de 50% du volume poreux total.

Certains aérogels (MCM41) observés en MET forme des alignements parfaits de cellules cubiques de tailles variables avec des arêtes matérialisées par des poutres délimitant un pore comme sur la Figure 20. Lors de l'application d'une pression, le réseau de poutre est sollicité en compression, et trois mécanismes sont possibles: l'écrasement, le flambement ou l'intrusion. A chaque mécanisme correspond une typologie de courbe et un modèle analytique reliant la pression appliquée à la longueur de la poutre sollicitée supposée égale au diamètre du pore refermé. Sur la partie compressibilité du squelette, il est possible de coupler un essai BET pour mesurer les diamètres de pores refermés.

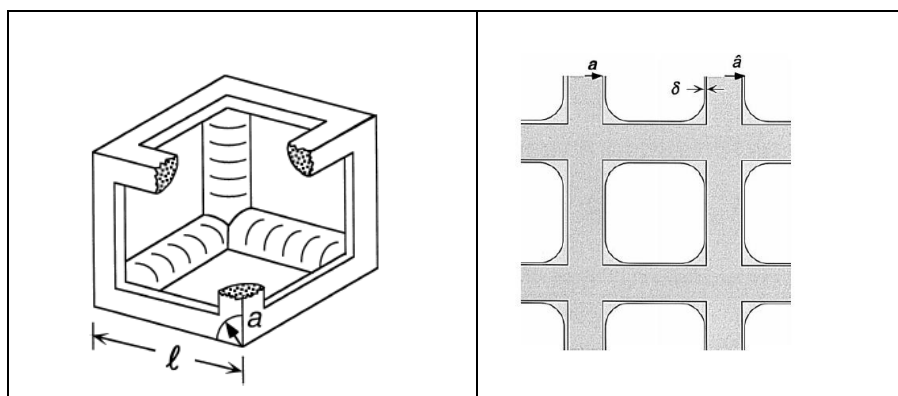


Figure 20 : schéma d'un réseau cubique de pores avec les piliers joints (de diamètre  $a$  et séparés par la distance  $l$  et le Réseau de pores).

Pour une section donnée, et un matériau fixe, le flambement d'une poutre dépend de sa longueur  $L$ . Pour une pression critique  $P_c$ , toutes les poutres de longueur  $L$  flambent, et réduisent le volume poreux. Il est alors possible de tracer la variation de volume poreux en fonction de la longueur des poutres qui ont flambé, et donc du diamètre des pores disparus (obtenus par BET après retour à pression ambiante). On calcule ainsi une constante de flambement  $K_f$  intrinsèque au matériau considéré et qui permettra de reconstruire la distribution en taille de pores (DTP).

Cette méthode pourrait évoluer pour décrire plus finement la géométrie d'aérogels peu denses dont les microstructures sont hyperbranchées et ramifiées [22].

### III.1.3.3 Expérimental

#### Appareil

L'appareil utilisé est un Autopore IV 9500 de Micromeretics. Pour appliquer la pression de mercure sur l'échantillon, on utilise des pénétromètres (Figure 21) constitués d'une cellule terminée par un capillaire. Celui-ci, de taille et de volume normé, permet l'intrusion du mercure, et la mesure du volume. Celle-ci est déterminée par la capacitance électrique du pénétromètre ; cette capacitance varie selon la longueur du capillaire occupée par du mercure. Lorsque le pénétromètre est rempli de mercure, la pression augmente pour intruder le mercure dans les porosités ouvertes ou déformer de manière isostatique le matériau et le volume de mercure dans le capillaire diminue alors d'autant. Cette diminution entraîne une chute de la capacitance mesurée, ce qui donne accès à l'incrément volumique cherché.

Les mesures sur aérogel nécessitent une résolution adéquate car les déformations même minimales ne peuvent être négligées (système de fermeture de la cellule, etc...). C'est pourquoi nous avons réalisé deux études préalables à nos résultats : l'une pour la calibration des cellules avec le programme de pression utilisé ici afin de pouvoir avoir le volume exact de la cellule + bouchon à chaque point de pression, et une autre étude de reproductibilité sur trois mesures sur chaque échantillon avec les deux ports de l'appareil. Ces études nous ont permis de corriger nos mesures en conséquence par déduction 'd'un blanc'.

La cellule de mesure (Figure 21) utilisée pour les aérogels seuls et les composites liantés est toujours la cellule poudre, qui présente un capillaire en verre conique dans le cylindre d'analyse de l'échantillon, avec les paramètres suivants :

- Volume total de la cellule : 3,1571 mL    Volume du capillaire interne : 0,387 mL

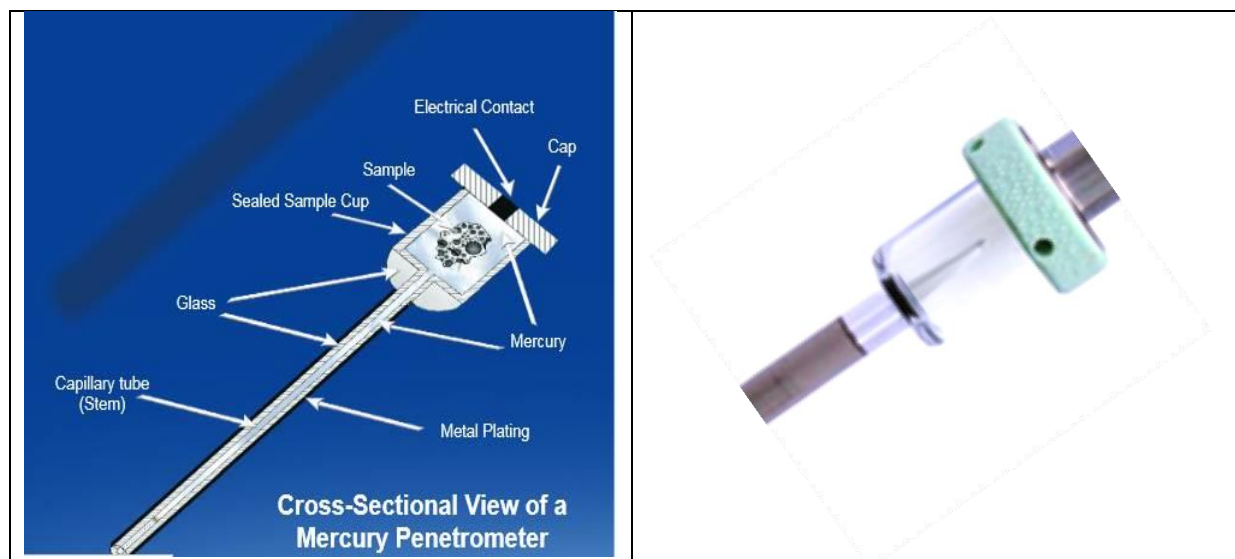


Figure 21 : schéma d'un pénétromètre classique et photo du pénétromètre spécial poudre utilisé dans notre étude.

### Mesure

#### *Réalisation et exploitation*

Les essais sont réalisés avec un critère de prise de mesure imposé suite à une temporisation de 20 secondes en basse pression et en haute pression. Une table de pression, spécifique pour les aérogels, contient 108 points de mesure allant de 0,1 à 414 MPa puis redescendant jusqu'à 1 MPa. La densité des points de mesures est plus importante sur les domaines d'intérêt (20 MPa et 400 MPa). La table complète de pressions est présentée en annexe. Un exemple d'analyse de résultat est détaillé en Figure 22.

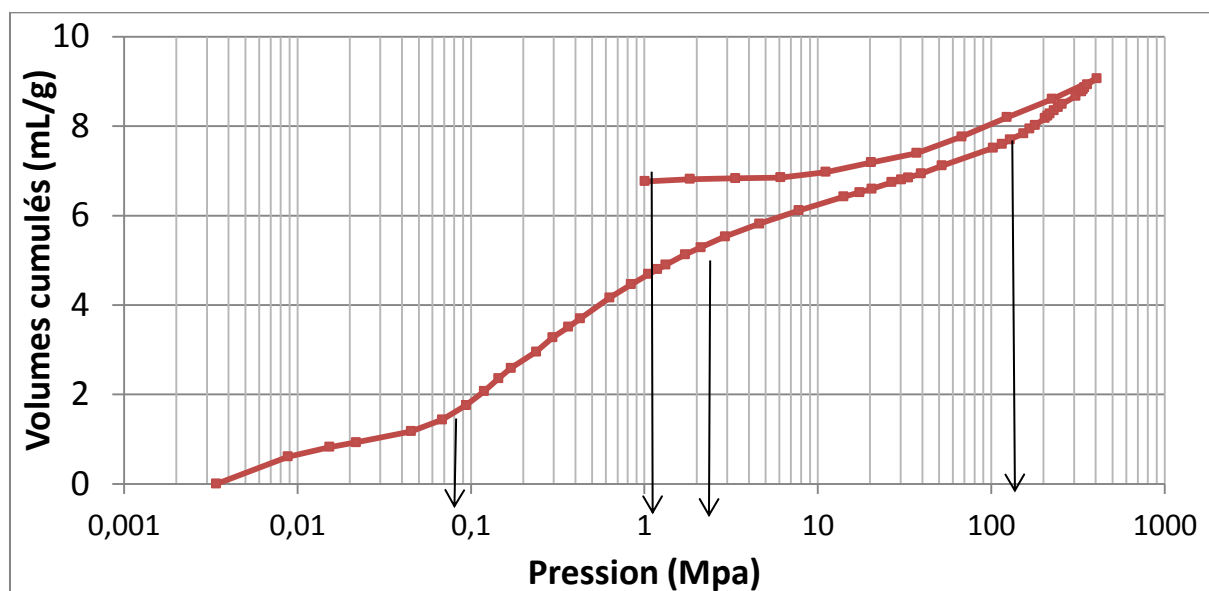


Figure 22 : exemple de porogramme d'aérogels en porosimétrie mercure non intrusive

Compte tenu de la cellule utilisée, les masses de matériau caractérisées sont d'environ 30 à 60 mg. Les masses d'échantillon mesurées dépendent du volume poreux à mesurer et seront reportées avec chaque mesure. Ceci permet un taux d'utilisation du capillaire de seulement 50 à 75 % compatibles avec les recommandations du fournisseur pour une résolution optimale (20 à 80 % du

volume de capillaire). Sur les porogrammes, nous relevons les pressions des points d'inflexions et les volumes correspondant à chaque étape de déformation supposée du squelette et les proposons dans le Tableau 16.

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diam nm	$V_{BET<30nm}$ cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Pi (MPa)	V ch mL/g	V dech mL/g
<b>10-12</b>						0,09 2,00 180,00	1,8 3,1 5,9	1,9
<b>Moyenne 10-12</b>	<b>1,60</b>	<b>0,11</b>	<b>890</b>	<b>7-9</b>	<b>2,23</b>			

Tableau 16 : paramètres physique et données porogrammes pour un aérogel 10-12.

#### Détermination du temps de pompage : cas d'un monolithe sup 40.

Dans la littérature on trouve beaucoup d'études sur les monolithes et très peu sur les matériaux granulaires. Dans le cas des matériaux granulaires, la porosimétrie mercure va permettre de mesurer un volume poreux supplémentaire : le volume inter granulaire.

Dans un premier temps, par souci de simplicité de protocole et pour se rapprocher du monolithe, les grains d'aérogels les plus gros, les sup40 (granulométrie >4mm), ont été étudiés. Les grains sont placés aux points cardinaux de la cellule, de part et d'autre du capillaire central. Les porogrammes sont présentés en volume total ; leur analyse indique, sans surprise, l'absence de volume inter grain mesurable.

Plusieurs paramètres de l'appareil et de l'échantillon sont considérés : le temps de désorption sous vide avant la mesure, le nombre de grains d'aérogel. Les résultats en termes de masse des échantillons, % de capillaire utilisé et volumes poreux totaux quantifiés sont étudiés et présentés dans le tableau 19. Un nombre de 4 grains d'aérogels sup40 permet de mesurer un échantillon représentatif ; en effet leur translucidité est diverse ce qui indique a priori une distribution en hétérogénéités. Un temps de désorption de 4h est cohérent avec un fonctionnement quotidien de laboratoire, et la nécessité de devoir éliminer d'éventuels résidus de synthèse.

Protocole	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Vide</b>	2h	<b>4h</b>	12h	15h	20h
<b>nb de grains</b>	3	<b>4</b>	1	4	3
<b>volume pore(μL)</b>	60,42	<b>73,14</b>	33,15	47,92	44,43
<b>volume pore(μL/g)</b>	944	<b>1784</b>	1745	958	889

Tableau 17 : paramètres physique et données DES porogrammes pour un 10-12 suivant le protocole utilisé.

Pour la suite des mesures, nous choisirons un temps de mise sous vide de 4h et nous prendrons l'équivalent en masse de 4 grains d'aérogels.

### Incertitudes de mesure

Des incertitudes de mesure sont présentes, et peuvent avoir différents facteurs aggravants:

- Les incertitudes de pesée interviennent au premier ordre : (i) erreur sur la pesée d'environ 0,1 mg) pour des échantillons de quelques dizaines de mg ; (ii) désorption possible de solvants (non comptabilisée si le protocole n'inclut pas de contre-pesée après l'étape de désorption).
- La représentativité statistique du prélèvement : seuls 2 à 4 essais réalisés par lot de production. Ce nombre peut être insuffisant pour des grains dont la masse volumique ne serait pas homogène (voir chapitre IV).
- La capacité de l'appareil à imposer des pressions élevées, et caractériser des granulaires hydrophobes.

### Exploitation du porogramme pour propriétés mécaniques

L'exploitation des courbes de porosimétrie au mercure, en compression isostatique, nous permet de déduire un module de compressibilité K en traçant la courbe

$$P = K \frac{dV}{V_0}$$

Avec :  $V_0$  le volume initial de l'échantillon dans la cellule de mesure,  
 $V$  le volume de l'échantillon en tout point de la courbe,  
 $P$  la pression de mercure autour de l'échantillon

Il faut alors relever la pente de la droite dans les gammes de pressions choisies. Pour exploiter nos échantillons nous avons choisi les parties linéaires représentées sur la Figure 23 :

Pour la charge : [0,1-1 MPa] et [20-40 MPa] Pour la décharge : [400-250 MPa] et [10-1 MPa]

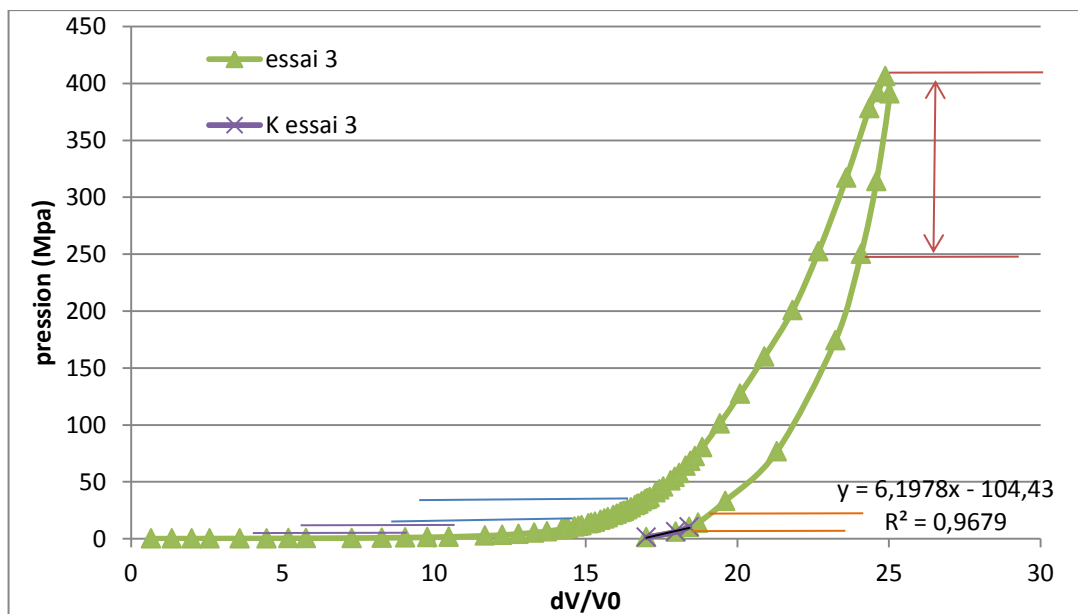


Figure 23 : Détermination de la constante K à partir des courbes de porosimétrie au mercure.

Peu d'équipes dans la littérature travaillent avec la constante K, on choisira donc pour permettre les comparaisons de calculer le module d'Young E avec l'équation suivante :

$$E = \frac{3K}{(1 - 2\nu)} \text{ avec } \nu = 0,13 \text{ pour nos aérogels}$$

Connaissant point par point la masse volumique du matériau et son module en compression isostatique, nous serons en mesure de tracer  $E=f(\text{masse volumique})$ .

## III.2 Microscopies : ESEM et ESEM Wet stem

### III.2.1 Principe

Les techniques d'observation de phénomènes *in situ* sont nombreuses, mais peu permettent d'observer une suspension, en combinant une résolution de l'ordre du nanomètre, et des observations de changement de phase liquide/solide. Le Wet-stem offre ces avantages. Les caractérisations en Wet-stem peuvent être réalisées dans un microscope électronique en transmission (MET) ou dans un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) fonctionnant en transmission grâce à un porte objet spécifique. Un tel dispositif sur mesure a été développé à MATEIS.

Le système développé pour un MET est toujours constitué d'un porte-objet spécifique, incluant une cellule hermétiquement fermée et supportant le vide d'un MET [23]. La cellule fermée assure une bonne stabilité hydrique de l'échantillon et permet de travailler avec un échantillon d'épaisseur contrôlée. Avec ce dispositif toute évaporation ou condensation est empêchée [24].

Dans l'ESEM en revanche, la présence de l'environnement gazeux d'une part et le contrôle de la température de l'échantillon d'autre part ouvrent la possibilité de moduler « à la carte » l'humidité relative de l'échantillon. La possibilité de faire évaporer ou condenser l'eau sur l'échantillon, via le contrôle de la pression dans la chambre du microscope, permet l'observation *in situ* d'hydratation/déshydratation d'un système composite. Ce protocole d'imagerie a permis de comprendre, par exemple, les interactions complexes dans les peintures [25] et les matériaux cimentaires [25]. C'est donc une technique de choix pour l'observation des interactions latex/tensioactif/aérogel de notre système.

### III.2.2 Conditions Expérimentales

Les expériences en ESEM Wet-stem sont réalisées dans un microscope environnemental ESEM XL-30 FEG de FEI, avec une tension d'accélération de 30kV et un environnement hydrique contrôlé (P, Température) dans la chambre échantillon. Dans notre cas chaque suspension étudiée est d'abord diluée au 1/200ème dans de l'eau déminéralisée pour s'assurer de l'observation d'une seule couche de latex dans le microscope. Puis, une goutte d'1µL de la suspension est déposée grâce à une micropipette Eppendorf sur une grille cuivre avec film carbone à trous (300 mailles) de MET. Cette grille est ensuite placée sur un support échantillon de MET, lui-même déposé sur une platine Peltier (voir Figure 24)[26].

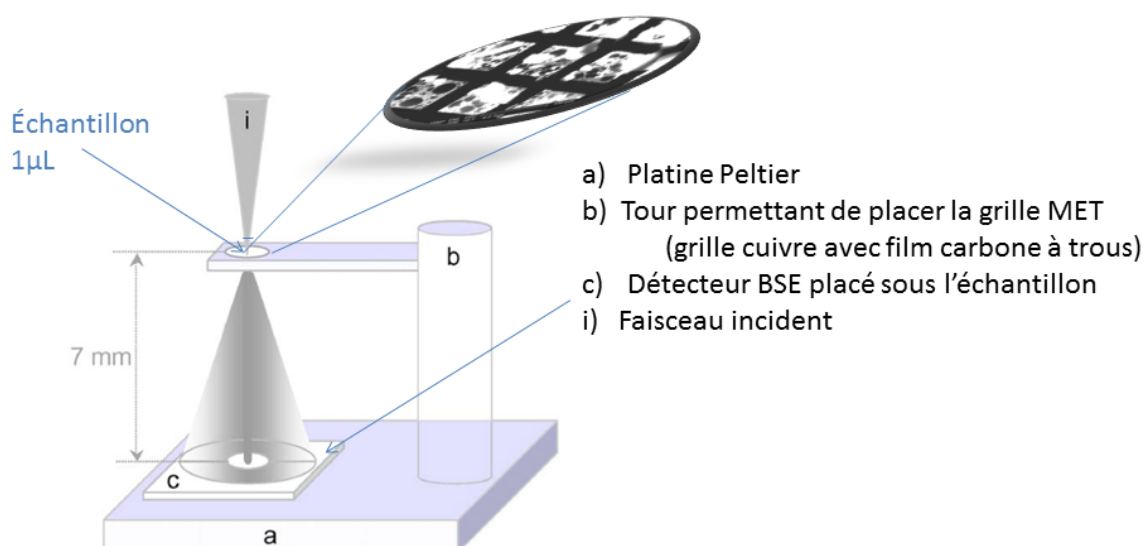


Figure 24 : montage ESEM wet-stem

Le cycle de pompage, contrôlant l'hygrométrie de l'ESEM est bien sûr ajusté afin de ne pas déshydrater la goutte de suspension à observer. Ensuite, la pression de vapeur d'eau est lentement baissée par rapport à l'équilibre, pour observer le passage d'une suspension à un matériau solide. On sait que l'équilibre entre vapeur d'eau et eau liquide est atteint à 2°C et 5,3Torr [27]. Dans notre étude, l'équilibre est décalé à 2°C et environ 4 Torr. Ceci indique certainement une nano fuite dans la chambre du microscope, mais ne perturbe pas l'observation. Un détecteur d'électrons secondaires équipé d'un cône de détection est placé sous la lentille objectif. En limitant le parcours des électrons dans l'environnement gazeux, ce cône limite la dispersion du faisceau incident (« skirt effect ») [28] et permet l'observation de notre échantillon avec une résolution nanométrique.

Lorsque la goutte étudiée est suffisamment mince (quelques microns d'eau) le faisceau incident passe au travers de la suspension. Le signal diffusé est alors récolté par le détecteur, placé sous l'échantillon et habituellement utilisé pour la détection des électrons rétrodiffusés (BSE) (voir Figure 24). La distance de travail échantillon-détecteur est fixée à 10mm. Cette distance correspond à des angles de détection de 14 à 40°.

### **III.2.3 Résultats ESEM Wet-stem**

La figure 25 montre une image caractéristique obtenue en ESEM wet-stem.

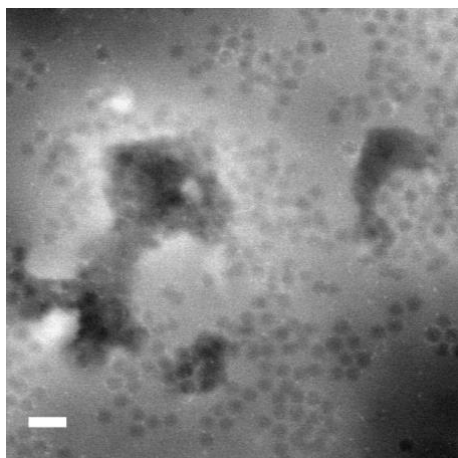


Figure 25 : exemple de micrographie ESEM Wet-stem pour un composite SBA-T. Barre d'échelle = 500 nm.

Le détecteur collecte les électrons diffusés à grand angle. Par conséquent, le signal dépend à la fois de la masse et de l'épaisseur des objets, ainsi que de l'épaisseur du film d'eau. Sur l'image de la Figure 25, on peut reconnaître les grains d'aérogels, en foncé et de forme irrégulière, et les particules de latex (billes gris moyen). Les halos blanc sont attribués au tensioactif [25, 26]. Les contrastes seront détaillés dans le chapitre V.

## **III.3 Tomographies**

Pour caractériser en trois dimensions le réseau poreux des aérogels de silice à l'échelle nanométrique jusqu'au composite à l'échelle micronique, les techniques de tomographie sont parfaitement adaptées.

La tomographie est une technique permettant l'acquisition des images à différentes orientations de l'échantillon puis la reconstruction de ces images par addition de chaque coupe obtenue pour avoir un volume dans les trois directions de l'espace.

Les échantillons étant très poreux, fragiles au faisceau d'électrons et absorbant peu les rayons X, il a été nécessaire d'adapter les protocoles expérimentaux.

### **III.3.1 Tomographie dans un MET**

La tomographie électronique permet de caractériser le réseau poreux de silice à l'intérieur même d'un minuscule grain d'aérogel. Cette technique va nous amener une représentation en 3 dimensions d'un volume de l'ordre de la centaine de nanomètres avec une résolution de quelques nanomètres. Les particules, les pores inter-particules, les agrégats et agglomérats indiqués



globalement par les BET et porosimétrie Hg, mais aussi la diffusion aux petits angles SAXS, devraient révéler leurs singularités, leurs tailles et leurs morphologies.

#### III.3.1.1 Expérimental

Les grains d'aérogel les plus petits (inférieurs à 100µm) ont été choisis pour cette analyse car leur taille est la mieux adaptée. Les échantillons sous forme de poudre ont été déposés sur une grille de microscopie recouverte de billes d'or. Ces billes d'or parfaitement sphériques de diamètre 5nm seront utilisées comme marqueurs pour faciliter le réglage du microscope (mise au point, astigmatisme, ...), l'alignement des images et la reconstruction du volume.

Les images en 2D des grains d'aérogels de silice ont d'abord été réalisées sur un microscope électronique en transmission (MET) Jeol 2010F équipé d'un canon à émission de champ et pour lequel la tension d'accélération a été fixée à **200 kV**. Les images ont été acquises **en champ clair** grâce à une caméra CCD Gatan Orius 200. Nous avons observé que les aérogels de silice peu dense se dégradent rapidement sous faisceau et que les conditions expérimentales sur ce microscope ne permettaient pas l'acquisition de séries d'images pour une reconstruction tomographique de bonne qualité. Les aérogels denses de surface spécifique plus classique étaient par contre observables.

Les séries d'images des grains d'aérogels de silice ont été obtenues grâce à la technique de tomographie électronique avancée (AET). Les acquisitions ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg via le réseau METSA, sur un microscope électronique en transmission optimisé pour la tomographie électronique. Ce microscope JEOL 2100F est équipé d'un canon à émission de champ et un **filtre en énergie GATAN Tridiem**, avec une tension d'accélération faible inférieure à **50 kV**. Grâce à la technique AET la région d'intérêt est exposée au faisceau uniquement lors de l'acquisition des images et pour un temps d'acquisition ultra court de 0,5 seconde par projection. Les échantillons fragiles sont ainsi préservés au maximum des dommages pouvant être causés par le faisceau. Une comparaison de l'échantillon avant et après analyse ne montre aucune dégradation des grains d'aérogels.

Les séries tiltées ont été acquises automatiquement en utilisant le logiciel de tomographie GATAN en mode **champ clair**. Chaque série est enregistrée avec un pas de 2,5° en partant de -71° pour finir à +71°, pendant un temps total de 45 minutes, ceci donnant 81 images de 2048\*2048 pixels avec une résolution de 0,16 nm.

#### III.3.1.2 Traitement numérique

A la suite des acquisitions tiltées, un alignement des images a été réalisé grâce au logiciel IMOD [29, 30] en utilisant les billes d'or dont la morphologie et la taille sont connues. Les reconstructions de volume ont été effectuées avec 15 itérations d'un algorithme ART (Algebraic reconstruction technique) implémenté dans le logiciel TomoJ/EFTETJ [31] donnant des cubes de 512 pixels de côté.

Les visualisations 3D, les tailles de pores et la quantification des particules de silice sont réalisés avec les logiciels ImageJ, 3Dslicer et Chimera [32]. Ces logiciels et les outils morphologiques qui leur sont associés sont communs aux deux types de tomographie électronique et X.

Les résultats sont des coupes, des volumes reconstruits, et des volumes ou coupes segmentés. Cette opération permet de sélectionner uniquement les objets correspondant à une gamme de contraste ou de taille. Dans notre cas, deux types de volumes sont présentés :

- (i) Des volumes où seules les particules secondaires de silice sont présentées, les pores étant transparents.
- (ii) Des volumes où seuls les pores et leurs connections sont visibles, les particules de silices étant transparentes.

Une fois ces volumes obtenus, l'analyse numérique des échantillons est conduite avec l'aide de Lucian Roiban. On obtient ainsi des distributions statistiques en taille de particules et de pores, mais aussi des connectivités.

### **III.3.2 Tomographie aux rayons X**

Afin d'imager le réseau poreux entre les grains d'aérogel, la technique choisie est la tomographie aux rayons X. Cette technique nous permettra une analyse à l'échelle micronique de l'empilement de grains puis du composite.

La tomographie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse tridimensionnelle non destructive. Elle fonctionne sur le même principe que la tomographie électronique présentée dans le paragraphe précédent. Des informations en volume sur la microstructure et la macrostructure peuvent ainsi être obtenues sur le matériau et chacun de ses composants si leurs contrastes les distinguent. Sous chargement mécanique, ou thermique, les évolutions de microstructures et leur cinétiques sont qualifiables tant quantitativement que qualitativement.

Lorsqu'un faisceau de rayons X passe à travers un échantillon, la projection des coefficients d'absorption de la structure du matériau traversé forme une radiographie. La tomographie implique de faire tourner l'échantillon sur 360° selon un axe perpendiculaire au faisceau incident et de récupérer une série de radiographies à différents angles de rotation donnés. Ensuite, un algorithme de reconstruction [33] est utilisé afin de recalculer la distribution des coefficients d'absorption en tout point du volume de l'échantillon. Le résultat obtenu après reconstruction est une représentation de la valeur du coefficient d'atténuation local des rayons X mesuré pour un élément cubique de matière appelé voxel (extension de pixel en volume). Ce coefficient varie selon la composition locale du matériau et sa structure interne peut être déterminée sans l'altérer. Ainsi l'échantillon peut être analysé et caractérisé en trois dimensions.

La résolution étant de l'ordre de la taille d'un voxel (en réalité plutôt 2 à 3 voxels), elle peut être adaptée selon la taille de l'échantillon à analyser et les informations que l'on souhaite tirer des données récoltées pendant les scans tomographiques. Par exemple, si l'échantillon est plutôt de grande taille et que l'on veut des informations sur l'ensemble de l'échantillon, on choisira une taille de voxel grande, dans notre cas 15  $\mu\text{m}$ . Par contre si l'échantillon est petit et que la taille des informations à relever est petite, la résolution devra être plus petite, dans notre étude, de 2  $\mu\text{m}$  voire moins.

### III.3.2.1 Conditions expérimentales

Dans cette étude, le matériau et le composite sont multi-échelles, nous utilisons donc différents tomographes, pour nous permettre d'atteindre les niveaux d'informations recherchés :

- Un tomographe V Tome X décrit dans J.Y.Buffière et al. [34], du laboratoire MATEIS avec une résolution de 15 ou 4,3  $\mu\text{m}$  est employé pour caractériser l'empilement de grains (chapitre 4). Le faisceau de rayons X est polychromatique et conique, il ne permet pas d'avoir une résolution meilleure que 2  $\mu\text{m}$ . En revanche, la série de scan est rapide et facile à mettre en place. Les champs de vue analysés seront précisés sur les images présentées dans le chapitre IV.
- Un nouveau tomographe Easytom, assemblé par la société française RX Solutions avec une résolution de 2,2  $\mu\text{m}$  utilisé pour caractériser les empilements de grains (chapitre 4 de ce manuscrit) et les composites liantés (chapitre 6 de ce manuscrit). Celui-ci nous permet de travailler en contraste de phase, ce qui est très utile puisque les aérogels de silice sont peu absorbants car très poreux. Sans contraste de phase, séparer le niveau de gris associé à un grain d'aérogel poreux à 95%, de celui de l'air nécessite une maîtrise fine des paramètres d'acquisition et des techniques de traitement numérique. Le contraste de phase apporte une plus grande différence de niveau de gris dans les images et facilite les segmentations d'images [35].
- Un tomographe aux rayons X de haute résolution situé à l'ESRF (Ligne ID19) à Grenoble. Avec les installations présentes sur le site, un faisceau monochromatique, parallèle et de haute intensité de rayons X est obtenu. Grâce à la cohérence du faisceau, il est encore plus facile sur ce dispositif d'exploiter le contraste de phase. L'énergie est fixée à 20 keV. Une taille de voxel de 0,3 ou 0,7 microns est utilisée pour étudier les échantillons liantés en tomographie locale (Figure 26). Les images obtenues sont de qualité suffisante pour qualifier la répartition du liant dans le composite.

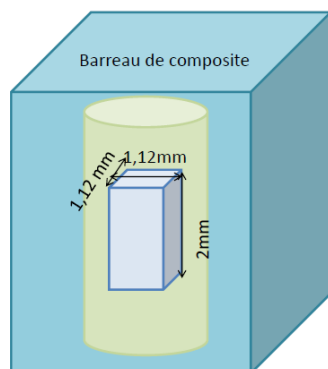


Figure 26 : schéma de la tomographie locale dans l'échantillon

## IV. Test mécanique

Diverses sollicitations peuvent être utilisées pour obtenir les lois de comportement d'un composite : la compression uniaxiale, la traction, la flexion trois points sont les plus fréquentes et appliquées en R&D et en suivi de production industriel.

La flexion quatre points [ASTM C1341-13, C1674], la flexion inversée, les essais CETE, la double torsion et les essais de micro et nano indentation sont eux réservés à des études fines du comportement mécanique des composites [36]. Les paramètres mesurés statistiquement par l'intermédiaire de ces essais sont les modules d'Young (E), les valeurs de force à la rupture, et les déformations associées.

Dans le cadre de cette étude, qui vise *in fine* à élaborer des panneaux d'isolation pour le bâtiment, nous retenons un essai de flexion quatre points. Celui-ci nous semble le plus pertinent car il permet d'évaluer un volume de matériau sans forcer la localisation de la fissuration.

### IV.1 Pré-étude mécanique

En première approche nous avons considéré que nos composites appartenait à la famille des composites granulaires liantés. Toutefois, l'observation des faciès de rupture a mise en évidence un film structuré sur les faces supérieures et inférieures des barreaux. Nos composites sont donc des matériaux stratifiés, ou des sandwichs multicouches avec deux faces externes d'épaisseurs faibles et similaires, enserrant un composite granulaire fragile à la rupture. Sur la Figure 27, un barreau montre cet effet de peau et la capacité du film polymère en surface à se déformer en flexion.



Figure 27 : composite, structure stratifiée : film supérieur/composite granulaire/film inférieur

### IV.2 Flexion 4 points [ASTM C1341-13, C1674]

Les normes suivies pour ces essais de flexion quatre points sont les normes ASTM C1341-13, et C1674-11 [37, 38] .

#### IV.2.1 Géométrie et protocole

Afin de réaliser ces tests en flexion, des éprouvettes rectangulaires ont été moulées. La géométrie des éprouvettes de flexion quatre points est présentée dans la Figure 28 ; les éprouvettes sont parallélépipédiques de dimensions 10x10x80 mm<sup>3</sup>. Dans des essais mécaniques, la qualité de la préparation des surfaces en contact avec les appuis est primordiale. Sur ces composites elle est

obtenue par la faible rugosité des moules, ce qui permet de ne pas procéder à des rectifications ou des surfacages qui pourraient préfiesser ces matériaux fragiles. Les éprouvettes sont conservées dans des boîtes étanches. Les dimensions exactes des barreaux et les masses sont mesurées avant chaque test de flexion. Les essais sont toujours réalisés en orientant les éprouvettes avec la face de fond de moule au contact des appuis bas, la face à l'air libre lors de la mise en forme au contact des deux appuis hauts.

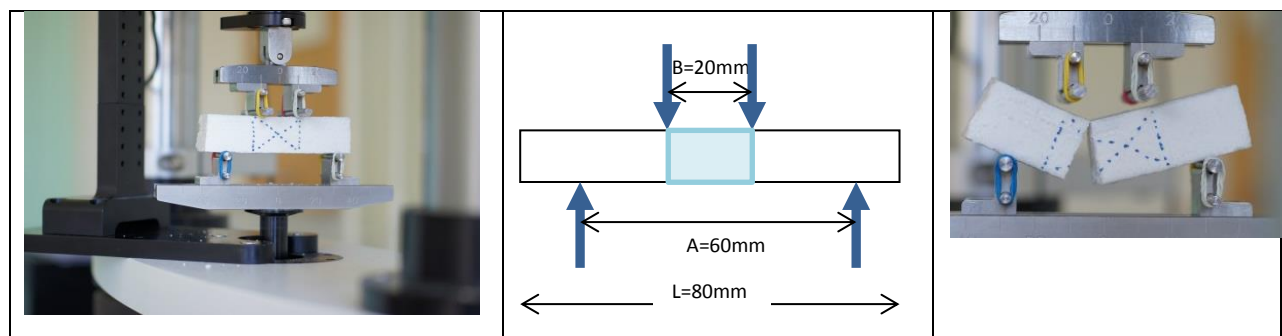


Figure 28 : barreaux et montage, test de flexion 4 points

L'essai de flexion quatre points est schématisé sur la Figure 28. Deux appuis sont situés sous l'échantillon et deux autres au-dessus. Un espacement des appuis supérieur à 20mm et inférieur à 60mm favorise les ruptures en traction. Pour avoir des repères visuels sur notre échantillon blanc, nous avons tracé des lignes verticales et diagonales sous les appuis supérieurs. Une série de photos est alors prise pendant l'essai, et confirme l'absence de tassement ou de localisation à l'endroit des appuis.

Lors d'un essai de flexion 4 points, la fissuration est initiée dans la fibre inférieure sollicitée en traction. Le moment fléchissant étant constant entre ces deux points d'appui, c'est le plus gros défaut du volume qui initie la fissuration. La fissure se propage ensuite et remonte vers la surface supérieure de l'éprouvette comme cela est montré sur la Figure 28. A chaque essai, l'endroit de rupture de l'éprouvette est relevé. Toute éprouvette fissurant hors zone centrale (en bleu clair sur la Figure 28) est exclue de l'échantillon statistique.

Les essais sont réalisés sur la machine de traction BOSE électroforce 3200 (Prairie Valley, USA) du laboratoire MATEIS, avec une cellule de capacité maximale 22 N, qui a une précision de 2 mN et un capteur de déplacement capacitif d'une résolution de 50nm avec une gamme de  $\pm 0,5$  mm. Cet outil a la particularité d'assurer la mise en charge par un système qui n'induit pas de vibrations. Une approche manuelle lente est appliquée afin d'amener le barreau près des appuis. Après une précontrainte de 0,01 N, l'essai de flexion est réalisé à la vitesse de 2mm/min.

#### IV.2.2 Analyse et dépouillement

Pour tracer les courbes contrainte-déformation, puis calculer le module d'Young sur la partie linéaire, les équations suivantes sont utilisées :

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{3}{2} \times F \times \frac{A - B}{l \times e^2}$$

$$E = \frac{\Delta F}{\Delta y_2 I} \left[ \frac{(A - B)(2A^2 + 2AB - B^2)}{96} \right]$$

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\text{coef directeur}}{I} \left[ \frac{(A - B)(2A^2 + 2AB - B^2)}{96} \right]$$

Avec : A et B (mm) les distances respectives entre les points d'appuis inférieurs et supérieurs,  
F (N) la force appliquée sur l'échantillon  
l (mm) la longueur du barreau échantillon  
e (mm) l'épaisseur du barreau échantillon  
Coef directeur le coefficient directeur de  $\sigma = f(\varepsilon)$  sur la partie linéaire.

La Figure 29 présente un exemple type de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation d'un échantillon de composite SBA-X. Elle se caractérise par un premier domaine linéaire de déformation élastique suivi d'une rupture. Sur chaque courbe, quatre données sont relevées : la pente sur la partie linéaire élastique, la force, la contrainte et la déformation à rupture. Cette analyse est reprise sur 6 échantillons identiques *a minima*. Chaque couleur de courbe correspond à une éprouvette ; les caractéristiques unitaires et moyennes sont résumées dans le tableau de la Figure 29. Les valeurs sont peu dispersées, et les moyennes sont identiques lorsque l'on retire de l'échantillon statistique les deux éprouvettes extrêmes.

Toutes les courbes seront présentées dans le chapitre résultats et associées aux moyennes et écarts type calculés. Les faciès de rupture sont caractérisés par microscopie ce qui amène une classification du mode de rupture : localisation intra-granulaire lorsque les grains d'aérogels sont traversés par les fissures, ou localisation interfaciale lorsque les grains de liant sont déchaussés.

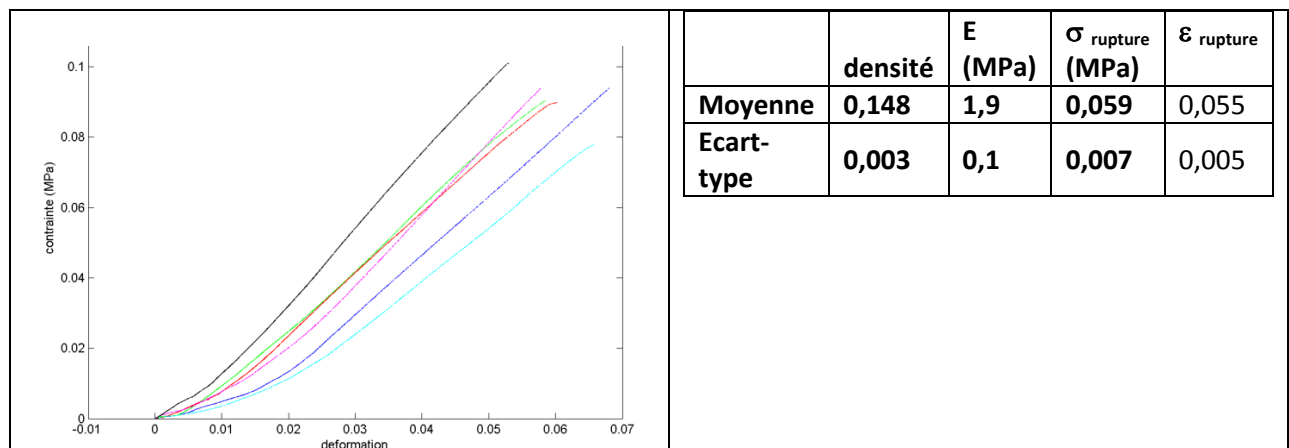


Figure 29 : exemple de courbes contrainte-déformation et les valeurs associées

Les résultats sur plusieurs échantillons seront présentés dans le chapitre 6 et en Annexe.

### IV.2.3 Pré-étude sur une géométrie commune en mécanique et thermique

Dans une étude précédente [SIPABAT], les barreaux testés étaient de dimension 20\*20\*80mm, similaires aux géométries utilisés pour des composites plâtre, ou plâcoplatre (stratifié bâtiment). Toutefois, ici la géométrie est de section restreinte, pour pouvoir évaluer les propriétés thermiques et mécaniques sur des éprouvettes identiques.

Des essais comparatifs pour les deux géométries et sur une même élaboration sont résumés en Figure 30. Les courbes sont en deux parties avec un domaine de mise en place de l'échantillon sur la géométrie 10x10x80 mm uniquement. Le module diminue, ce qui n'est pas cohérent avec une loi des mélanges ; la contrainte à la rupture diminue, la déformation à la rupture augmente.

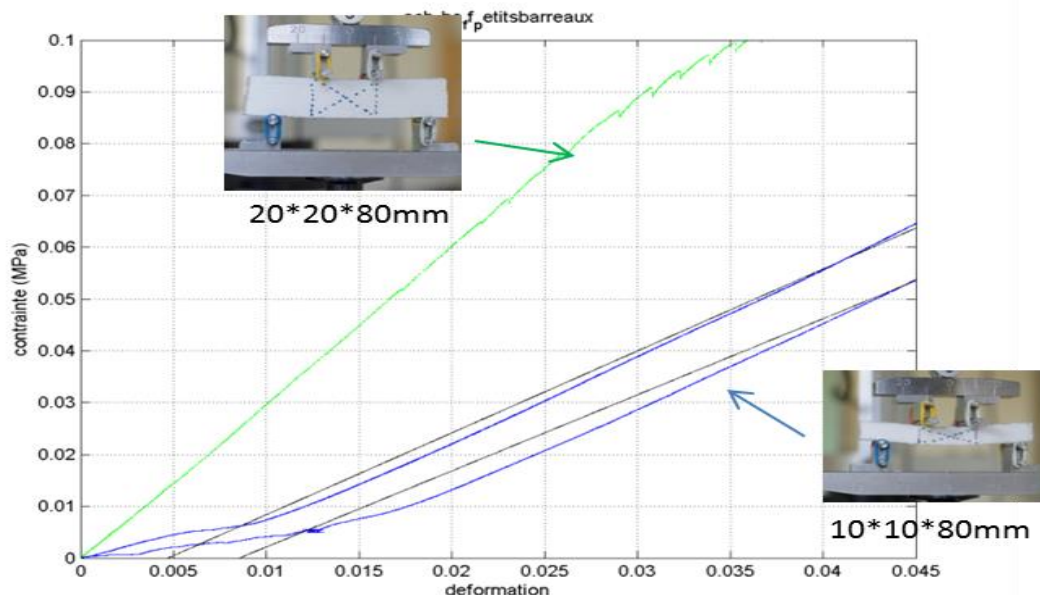


Figure 30 : Courbes contrainte-déformation pour deux géométries d'éprouvettes : 20x20x80 et 10x10x80 (mm).

## V. Analyse thermique

Pour réaliser les mesures de conductivités thermique sur les empilements granulaires et les composites, nous avons retenus deux méthodes la plaque chaude gardée et le micro fluxmètre. La première se rapproche de l'application ; les mesures sont réalisés sur des volumes conséquents, typiquement  $300 \times 300 \times 400 \text{ mm}^3$  au minimum. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Fluxmètre HLC K202 HESTO, localisé chez EDF Renardières. La seconde est développée par le CSTB et localisé au CSTB Grenoble et se rapproche de l'innovation ou de la durabilité, secteur d'activité où les volumes d'échantillons disponible sont réduits. Les essais au micro-fluxmètre regroupent deux intérêts : un même échantillon pour des essais thermiques puis mécaniques, une même métrologie pour des Matériaux Super isolants de typologie diverses, issus de trois projets innovants (SIPABAT, SIPAMONT, Parex It). Les principes de mesure sont expliqués dans les paragraphes suivants.



## V.1 Plaque chaude gardée

Le principe de la mesure par plaque chaude gardée est décrit en Figure 31 et est normalisé (normes ISO 8302 :1991 et EN1946-2 :1999).

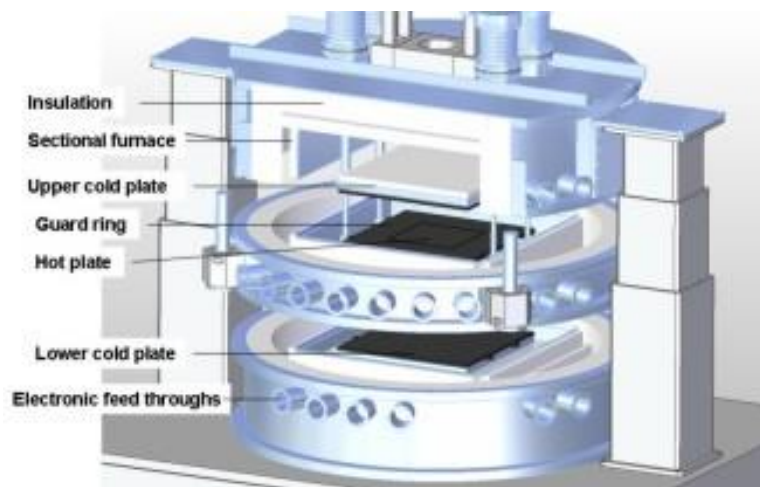


Figure 31 : mesure par plaque chaude gardée

La mesure sur une plaque chaude gardée consiste en la détermination du flux de chaleur traversant l'échantillon placé entre deux plaques à des températures différentes avec un différentiel de 10°C (la plaque chaude est à 28°C et la froide à 18°C). On peut noter que les normes d'autre pays imposent des différentiels de 30°C et conduisent à des mesures de  $\lambda$  plus faible. Le Fluxmètre Hestolambda-control K202 (pour des conductivités thermiques entre 5 et 100 mW/(m.K) permet de caractériser des échantillons réalisés dans une garde de polystyrène mesurant 50 cm \* 50 cm et délimitant un cadre de 30 cm de côté et 1 ou 4 cm d'épaisseur selon l'analyse choisie.

La valeur de  $\lambda$  est calculée avec l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{\Phi \times d}{A \times (T_1 - T_2)}$$

Avec :  $T_1$  = température de la plaque chauffante (K) réglée à +/- 0,01 K  
 $T_2$  = température de la plaque refroidissante (K) réglée à +/- 0,01 K  
 $\Phi$  = flux de chaleur (W)  
 $d$  = épaisseur de l'échantillon (m)  
 $A$  = extrait de mesure (m<sup>2</sup>)

Le flux de chaleur absolu se détermine à l'aide de l'appareil à plaques en mesurant directement la tension ainsi que le courant aux bornes d'une plaque de chauffage à isolation thermique. La mesure relative se fait à l'aide de deux capteurs thermiques. La norme ISO 8301 spécifie une précision de mesure de +/- 3% si les températures fluctuent peu.

Parmi les méthodes disponibles pour la mesure de conductivité thermique, la méthode du fluxmètre est directe et ne nécessite pas de connaître d'autres caractéristiques du matériau analysé.



## V.2 Micro-fluxmètre

### V.2.1 Principe

Au CSTB de Grenoble, Hébert SALLEE a développé un micro fluxmètre, pour mesurer la conductivité thermique sur des échantillons de taille réduite. Cet appareil se place dans le fluxmètre avec la plaque chaude gardée. Il contient deux petits capteurs de flux placés au-dessus et en dessous de l'échantillon. La taille minimale des échantillons est de  $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$  (Figure 32). Pour éviter les effets de bords et conserver un flux unidirectionnel, la norme (NF EN 12667) impose en effet quelques contraintes de dimensions d'échantillon par rapport au capteur de flux :

$$\frac{\text{coté échantillon}}{\text{coté (diamètre) capteur de flux}} \geq 2 \text{ et } \frac{\text{coté échantillon}}{\text{épaisseur échantillon}} \geq 10$$

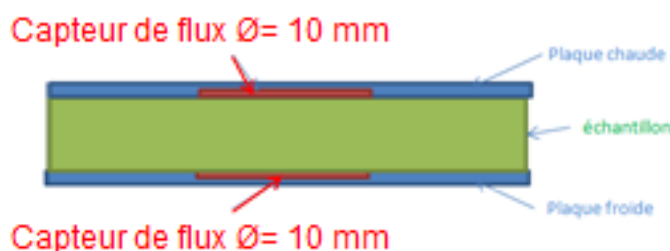


Figure 32 : schéma du micro fluxmètre

Pour obtenir des mesures reproductibles dans un délai correct, les mesures sur super isolants sont réalisées en imposant un  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  entre les plaques.

Ce micro fluxmètre est étalonné sur des matériaux de référence et accrédité pour la mesure de superisolants, Il a démontré en particulier sa performance pour des mesures sur mat superisolant ASPEN avec une valeur mesurée identique à la valeur référence ( $16,0 \pm 0,3 \text{ mW/mK}$ ). Dans notre étude, nous l'utiliserons pour caractériser les échantillons de deux natures : les empilements granulaires et les composites.

### V.2.2 Mesures sur empilement granulaire

Les empilements granulaires sont difficiles à réaliser puisqu'il s'agit de poudres très volatiles et compactables par un faible poids. Chaque empilement est caractérisé par sa composition et sa masse volumique apparente qui sont mesurées. Un protocole spécifique a été développé pour cette analyse :

1. un cadre en polystyrène expansé mesurant 150 mm de côté et avec une épaisseur de 15 mm est découpé,
2. ce support est ensuite recouvert d'un film plastique étirable puis il est rempli de grains d'aérogels,
3. le support est ensuite légèrement secoué pour tasser l'empilement granulaire et éliminer un maximum de porosités intergranulaires causées par la mise en place gravitaire,

4. un ajout complémentaire de grains d'aérogel est réalisé de manière itérative afin d'obtenir la compacité requise, comme pour une densité tassée,
5. Un film plastique étirable est placé sur le support afin d'emprisonner les grains et de ne pas polluer les capteurs. La mesure dans le micro fluxmètre est alors réalisée, cf Figure 33.

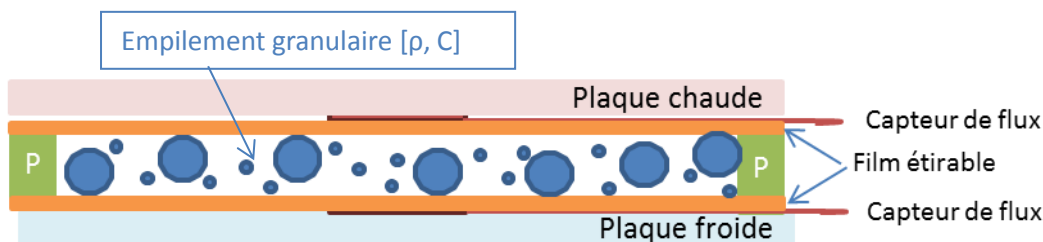


Figure 33 : schéma de la mesure de conductivité thermique des empilements granulaires au micro fluxmètre

Le film étirable étant de très faible épaisseur nous ne prendrons pas en compte sa contribution. Le flux de chaleur étant vertical et supposé direct à travers l'échantillon, nous ne prendrons également pas en compte la contribution du support en polystyrène sur les côtés.

### V.2.3 Mesure sur composites granulaires liantés

Pour la mesure sur les composites, un cadre de 50\*80\*10 mm<sup>3</sup> a été découpé dans du polystyrène expansé. Le cadre est placé sur la plaque de mesure, puis l'éprouvette évaluée est placée entre les capteurs. Le cadre est ensuite complété avec des éprouvettes identiques en formulation, pour limiter les flux de chaleur par convection entre les deux plaques comme cela est schématisé sur la Figure 34.

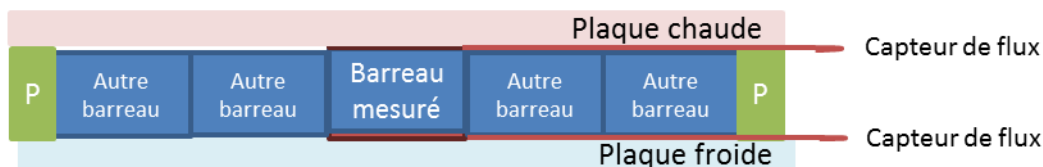


Figure 34 : schéma de la mesure de conductivité thermique des barreaux de composite au micro fluxmètre

## V.3 Comparaison des appareils

### V.3.1 A matériau identique et protocole identique

Les différences de mesure de  $\lambda$  sur des échantillons de même nature peuvent avoir diverses origines. Tout d'abord des origines phénoménologiques ou rhéologiques, la densité et l'homogénéité (ségrégation, effets de bord) nécessitent une préparation rigoureuse. Mais les différences de mesure peuvent aussi être dues à la métrologie des capteurs, ou les amplitudes et cinétique de température imposée. Enfin sur des matériaux très fragiles à la rupture, la pression appliquée sur l'échantillon doit être répétitive et connue. Dernier point, si les épaisseurs caractérisées ne sont pas identiques, les transferts radiatifs doivent être évalués ou éliminés par l'ajout de feuilles d'aluminium.

Deux appareils de mesures thermiques sont ici comparés sur deux mélanges granulaires d'aérogels, l'épaisseur étant un paramètre constant. Le Tableau 18 montre les résultats de conductivité thermique en fonction des échantillons, de l'appareil de mesure utilisé (tous les deux au CSTB) et de la compacité. Les capteurs sont précis à 0,1 mW/(m.K) près.

appareil	échantillon	$\lambda$ (mW/(m.K))	masse échantillon (g)	$\rho$ app NF (kg/cm)	Compacité par pesée
fox200	isogel 10-12 #3\$2	21,9	11,35	75,667	0,408
micro-fluxmètre	isogel 10-12 #3\$2	21,6	11,35	75,667	0,408
Delta		-0,3			
fox200	mélange 10-12 + inf100 (60%-40%)	18,1	15,04	100,267	0,549
micro-fluxmètre	mélange 10-12 + inf100 (60%-40%)	17,2	15,04	100,267	0,549
Delta		-0,9			

Tableau 18 : les conductivités thermiques mesurées en fonction de l'appareil de mesure,

Sur les empilements granulaires monomodaux, on peut voir un écart de mesure de 0,3 mW/(m.K) , ce qui est en dessus de la résolution annoncé pour les capteurs, mais identique à l'écart type constaté sur des super isolants étalons.

Sur les empilements bimodaux, l'écart entre les deux fluxmètres est plus conséquent. Il pourrait traduire une augmentation de la compacité entre les deux séries de mesure par tassement sous poids propre des grains. Ces tassements sont d'ailleurs observables lors des essais de densité tapée ou des mesures de tomographie X.

### V.3.2 Même référence matériau mais épaisseurs et/ou procédure différente

Référence	$\lambda$ (mW/(m.K))				$\rho$ app NF (kg.m <sup>-3</sup> )	Porosité inter Granulaire $\varepsilon$ IG	Compacité C
	10 mm	10 mm +Alu	40 mm	40 mm +Alu			
10-12#1	21,1	19,9	19,9	19,7	107,9	40,7%	59,3%
Effet Alu	-1,2 / - 5%		-0,2 / INF lim. Det.				

Tableau 19 : mesure au fluxmètre avec différentes épaisseurs de matériau

Pour compléter les mesures précédentes un autre protocole a été employé : le protocole prévoit ici une mise en place de l'échantillon sur le fluxmètre 15h avant la mesure et des mesures sont réalisées pour deux épaisseurs d'aérogels : 10 et 40 mm. Les mesures indiquent (Tableau 19) que pour une épaisseur de 10 mm, les transferts radiatifs éliminés par l'aluminium sont de l'ordre de 1,2 mW/m.K soit 5 %. Ils ne sont pas significatifs sur une épaisseur de 40 mm. L'épaisseur de 10 mm est tout juste suffisante au regard de la plus grande dimension des grains d'aérogel estimée à 1,5

mm, et ne valide pas le rapport de taille de 10 souvent employé pour des mesures sur matériaux granulaires. Les mesures obtenues pour un empilement de 10 mm avec traitement du radiatif et des mesures sur 40mm sont équivalentes.

## VI. Conclusion

Nous avons tout d'abord décrit l'ensemble des matières premières impliquées dans notre étude par ordre décroissant en fraction massique et croissant en conductivité thermiques.

- (i) Les aérogels de silice fournis par PCAS et leur microstructure spécifique obtenue par hydrophobisation et séchage ambiant, ce qui permet d'obtenir une efficacité thermique et des propriétés identiques pour chaque granulométrie du matériau. Les propriétés minimales requises pour envisager une application en isolation thermique du bâtiment étaient les suivantes : forte porosité  $> 80 \%$ , faible densité  $< 0,250 \text{ g/cm}^3$ , haute surface spécifique  $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces aérogels sont hydrophobes afin d'assurer leur tenue au vieillissement hydrique.
- (ii) Le latex SBA greffé PMMA en surface, qui a une taille nanométrique propice à la formation d'un liantage texturé.
- (iii) Les tensioactifs triton et XPCAS803 qui diffèrent de par leur taille et leur mode d'action.
- (iv) Les matières premières dites innovantes qui interviendront en fin d'étude : un aérogel opacifié par 2% de SiC en intra granulaire et un tensioactif de type siloxane.

Les aérogels sont utilisés dans la fabrication d'empilements granulaire mono puis bimodal, et enfin dans l'élaboration de deux composites de référence : des composites granulaires liantés compactés et immédiatement démoulés et séchés. Les formulations utilisent le même latex (latex SBA) et ne diffèrent que par leur tensioactif (Triton, XPCAS803). Les échantillons obtenus sont des éprouvettes prismatiques ou des panneaux rectangulaires similaires à des isolants classiques du bâtiment. Le protocole d'élaboration et l'ensemble des mesures physiques et dimensionnelles réalisées lors de la fabrication ont été décrits en détail, ainsi que les caractéristiques déterminées immédiatement après démoulage, puis à 24h.

L'étude des propriétés de ce matériau requiert l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation. Chacune caractérise une partie du matériau multi échelle. Nous devons les associer et les adapter. Nous avons cartographié des marqueurs microstructuraux définissant ce type de matériau et les avons associés aux valeurs des propriétés d'usage tant mécanique que thermique. Une synthèse est proposée dans le Tableau 20. Ces techniques peuvent être utilisées en laboratoire pour le développement des matériaux ou industriellement pour le suivi du process.

Propriétés Physiques									
Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Diam Nm	$V_{BET<30nm}$ cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Pi (MPa)	V ch mL/g	V dech mL/g	E Hg [Mpa]
<b>Moyenne 10-12</b>	<b>1,60</b>	<b>0,11</b>	<b>890</b>	<b>7-9</b>	<b>2,23</b>	0,09 2,00 180,00	1,8 3,1 5,9	1,9	2
Propriétés d'usages									
	E	F rupture	$\sigma_{rupture}$	$\epsilon_{rupture}$	$\lambda$ mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Porosité inter Granulaire $\epsilon_{IG}$	Compacité C		
<b>Moyenne 10-12</b>	<b>1,9</b>	<b>2,10</b>	<b>0,059</b>	0,055	<b>19,9</b>	40,7%	59,3%		

Tableau 20 : synthèse des résultats du chapitre II

## VII. Références

1. B.Yrieix , et al., *Matériau super-isolant à pression atmosphérique à base d'aérogel*. 2011: france.
2. Wong, J.C.H., *Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes*. microporous and mesoporous materials, 2014. **183**: p. 23-29.
3. N.Diascorn, *Elaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane*, in *ParisTech*. 2014.
4. L.Kocon and J.Phalippou, eds. *Aérogels. Aspect matériau*. techniques de l'ingénieur.
5. Bonnardel, P.A., *Nanomatériaux*, in *journées carnot*. 2008.
6. Morel, B., *Projet SIPABAT*. 2011.
7. Willie L. Hinze and E. Pramauro, *A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1993. **24**(2).
8. Ajay Singh, Jonathan D. Van Hamme, and O.P. Ward, *Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects*. biotechnology advances, 2007. **25**(1): p. 99-121.
9. A.Bisson, E.R., A.Rigacci, *Study of evaporative drying of treated silica gels*. non crystalline solids, 2004. **350**: p. 230-237.
10. Brian P. Mosher, C.W., Tao Sun, Taofang Zeng, *Particle-reinforced water-based organic-inorganic nanocomposite coatings for tailored applications*. non crystalline solids, 2006. **352**(30-31): p. 3295-3301.
11. V. P. Medvedev, A.V.N., K. S. Stukalov, L. N. Shatalova, D. V. Pyl'nov, E. V. Petrosyan *An investigation of the influence of polymeric surfactants on the structure and properties of polyurethane foams*. polymer science series D, 2013. **6**(3): p. 238-241.
12. J. Rouquerol , D.A., C. W. Fairbridge , D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone , J. D. F. Ramsay , K. S. W. Sing , K. K. Unger, *Guidelines for the Characterization of Porous Solids*. pure and applied chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
13. S. Brunauer , P.H.E., E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. am. chem. soc., 1938. **60**(2): p. 309-319.
14. *Use of kinetic H<sub>2</sub>O-adsorption isotherms for the determination of specific surface areas of fully hydroxylated mesoporous silicas*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **89**: p. 246-250.
15. F. Rouquerol, J.R.a.K.S., *adsorption by powders and porous solids*. 1999.
16. Elliott P. Barrett , L.G.J., Paul P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. am. chem. soc., 1951. **73**(1): p. 373-380.
17. George W. Scherer , Douglas M. Smith , and D. Stein, *Deformation of aerogels during characterization*. non crystalline solids, 1995. **186**: p. 309-315.
18. G.Reichenauer , G.S., *nitrogen sorption in aerogels*. non crystalline solids, 2001. **285**: p. 167-174.
19. I.Merzbacher, C., *Carbon aerogels as broadband non reflective materials*. Non-crystalline solids, 2001.
20. Ke Xu, J.-f.D., Daniel Quenard *Multiscale Structures to Describe Porous Media Part I: Theoretical Background and Invasion by Fluids*. transport in porous media, 1997. **26**(1): p. 51-73.
21. René Pirard and J.-p. Pirard, *Aerogel compression theoretical analysis*. non crystalline solids, 1997. **212**: p. 262-267.
22. Calas Sylvie and S. Robert, *Surface et porosité dans les aérogels de silice: étude structurale et texturale*. 1997: montpellier. p. 260.
23. E.Ruska, *beitrag zur übermikroskopischen Abbildungen bei Höheren Drucken*. Kolloid-Zeitschrift 1942. **100**: p. 212-219.

24. Niels deJonge , N.-D., HendrixDemers , DianaB.Peckys , DominiqueDrouin, *Nanometer-resolutionelectronmicroscopythroughmicrometers-thick water layers*. ultramicroscopy, 2010. **110**: p. 1114-1119.
25. Jenny Faucheu, et al., *Latex imaging by environmental STEM : Application to the study of the surfactant outcome in hybrid alkyd/acrylate systems*. Langmuir, 2009. **25**: p. 10251-10258.
26. A.Bogner, et al., *Wet STEM : A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase*. Ultramicroscopy, 2005. **104**: p. 290-301.
27. Donald, A.M., *the use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials*. nature materials, 2003. **2**: p. 511-516.
28. G.D.Danilatos, *introduction to the ESEM instrument*. microscopy resaerch technique, 1993. **25**: p. 354-361.
29. James R. Kremer, D.N.M., J. Richard McIntosh, *Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD*. journal of structural biology, 1996. **116**: p. 71-76.
30. Mastronarde, D.N., *Dual-Axis Tomography: An Approach with Alignment Methods That Preserve Resolution*. journal of structural biology, 1997. **120**: p. 343-352.
31. Richard GORDON, R.B.A.G.T.H., *Algebraic reconstruction techniques (ART) for Three-dimensional Electron microscopy and X-ray Photography*. J. Theor.Biol., 1970. **29**: p. 471-481.
32. Eric F. Pettersen, et al., *UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis*. computational chemistry, 2004. **15**(13): p. 1605-1612.
33. L. A. Feldkamp, L.C.D., J. W. Kress, *Practical cone beam algorithm* .Journal of the optical Society Of America A, 1984: p. 612.
34. J.Y. Buffière, et al., *In situ experiments with X-Ray Tomography : An attractive tool for experimental mechanics*. experimental mechanics, 2010. **50**: p. 289-305.
35. CLOETENS (P.), P.-S.M., BUFFIÈRE (J.-Y.), PEIX (G.), BARUCHEL (J.), PEYRIN (F.) , SCHLENKER (M.) , *Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography* applied physics, 1997. **81**: p. 5878.
36. M.A. Ali and J.F. Grimer, materials science, 1969. **4**(5): p. 389-395.
37. ASTM, *Standard Test Method for Flexural Properties of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramic Composites*. 2013.
38. ASTM, *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics with Engineered Porosity (Honeycomb Cellular Channels) at Ambient Temperatures*. 2011.

## Chapitre III : caractérisation des aérogels de silice à l'échelle nanométrique

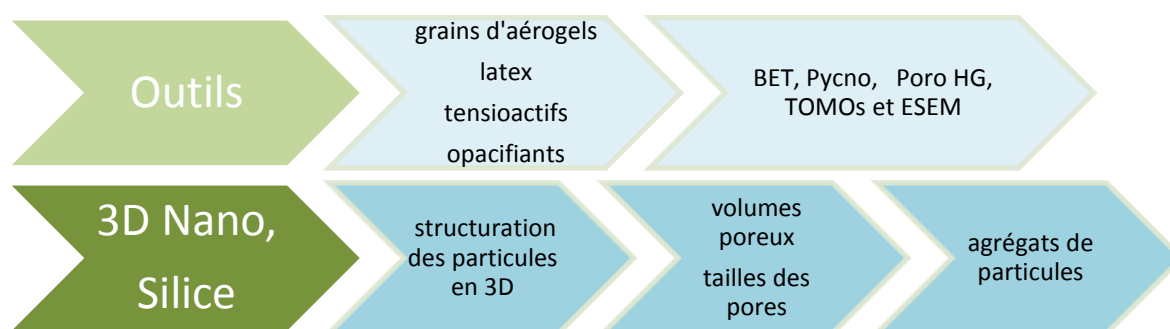
---



## Contenu

I.	Caractérisations de la porosité d'un échantillon, méthodes globales .....	89
I.1	Caractérisation du volume poreux total.....	89
I.1.1	Masses volumiques des échantillons .....	90
I.1.2	BET, BJH .....	91
I.1.3	Porosimétrie Hg.....	95
II.	Imager le réseau poreux : Etude par tomographie électronique.....	106
II.1	Analyse des résultats en 2D.....	106
II.2	Porosité intra granulaire et tortuosité. Modèle 3D.....	107
III.	Conclusion .....	110
IV.	Références.....	111

# Caractérisation de grains aérogels de silice : Leur porosité à l'échelle nanométrique



La nanostructure d'un grain d'aérogel non supercritique est décrite dans la littérature comme un long collier continu de particules de silice enchevêtrées. La structure dans un grain est ainsi multi échelle, avec :

- (i) Des particules de silice de quelques nanomètres [3-7 nm] reliées à leurs plus proches voisins par des piliers d'élanement variable [diamètre longueur nm] [1, 2]. En s'appuyant sur cette 'modélisation simple' de la structure, quatre piliers parallèles délimitent un pore, et le diamètre du pore est équivalent à la longueur moyenne des piliers [3].
- (ii) Des agrégats de quelques centaines de nanomètres caractérisés par leur morphologie, leur nombre de particules et le volume poreux interne à l'agrégat [4].
- (iii) Des agglomérats d'aérogel de quelques centaines de micromètres caractérisés par leur morphologie, leur distribution en taille et les porosités inter agrégats.

La loi de Knudsen montre clairement le lien entre microstructure et propriétés thermiques. La théorie de Weibull indique également une interaction forte entre taille de défaut caractéristique et propriétés mécaniques. De plus, les phénomènes de diffusion nous indiquent tout l'intérêt d'avoir des tailles de particules proches de la limite de diffusion des phonons [5].

**Notre premier travail est donc de qualifier la microstructure de nos aérogels, en caractérisant finement les volumes poreux ainsi que la distribution en taille des porosités inter particules ou intra agrégats et les tailles de particules [6].** En effet, ces paramètres sont bien distincts et ont des influences spécifiques tant sur les propriétés thermiques que sur les propriétés mécaniques des matières premières et du composite. On peut dès lors identifier deux tendances :

- Plus le volume nanoporeux par gramme d'aérogel est important, plus leur conductivité thermique sera pertinente, certainement aux dépends des propriétés mécaniques en compression. Notre premier marqueur microstructural sera donc le volume poreux inférieur à 30 nm. A noter qu'en langage IUPAC cela correspond aux mésopores.
- Les grains d'aérogels, et plus particulièrement le TEOS qui intervient dans leur production, est prépondérant dans le prix de revient des SIM. Obtenir une conductivité faible, avec une quantité judicieusement architecturée de grain, est un point important dans la recherche d'un optimum efficacité thermique / prix de revient. Notre troisième marqueur sera donc la taille du volume poreux inter grain, la porosité inter-granulaire, que nous choisissons d'exprimer en compacité de grains.

La caractérisation du réseau pour de tels matériaux poreux se heurte à la limite physique de certains moyens de caractérisation. Elle est réalisée, dans ce travail, en couplant des techniques classiques dans un premier temps : BET, BJH, porosimétrie au mercure, et des techniques innovantes dans un second temps : tomographie MET, en développant les méthodes d'analyse nécessaires. Ce couplage permettra d'identifier les méthodes les plus pertinentes pour des développements de nouveaux aérogels, mais aussi pour le suivi de performances des matériaux existants.

## **I. Caractérisations de la porosité d'un échantillon, méthodes globales**

Industriellement en production ou pour le développement de nouveaux matériaux en R&D, les techniques de caractérisation doivent s'appuyer sur des protocoles éprouvés, être rapides à réaliser et amener une analyse statistique pertinente. Une revue détaillée de la littérature sur les super isolants et les matériaux nanostructurés nous a tout d'abord permis de sélectionner les plus pertinentes. Dans le chapitre matériau, nous avons tenté de décrire avec rigueur les protocoles d'utilisation et les méthodes d'analyses des résultats. Forts de ces développements de méthode, nous les appliquons aux matériaux de l'étude afin d'identifier et de quantifier des marqueurs microstructuraux pertinents.

Par souci de clarté, nous commençons par étudier les grains d'aérogels, référence de l'étude (10-12, inf100) qui sont utilisés pour formuler les composites liantés. Nous nous attachons ensuite à caractériser différents lots issus d'une même production, puis nous vérifions si les méthodes sont pertinentes pour détecter une modification de synthèse des grains d'aérogels. Enfin, nous analysons les conséquences d'un développement matériau au niveau des grains d'aérogels, l'inclusion lors de la synthèse d'un opacifiant intra-grain.

### **I.1 Caractérisation du volume poreux total**

L'ordre d'utilisation des méthodes de caractérisation est identique à celui choisi pour le chapitre méthodes de caractérisation.

### 1.1.1 Masses volumiques des échantillons

Les masses volumiques du squelette de silice et des grains d'aérogel sont des paramètres de suivi importants pour ces matériaux, elles doivent donc être déterminées avec précision. Les techniques classiques ne sont pas toujours aisées à mettre en œuvre avec des matériaux aussi légers, électrostatiques et volatiles. Nous en présentons les résultats ci-dessous en nous appuyant sur les protocoles développés.

#### 1.1.1.1 Pycnométrie He, Masse volumique du squelette : $m_v$ squelette

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )
10-12	1,60 +/- 0,2
3-5	1,61 +/- 0,1
Inf 100	1,63 +/- 0,1

Tableau 1 : Masse volumique du squelette, pycnométrie He pour trois granulométries

Les masses volumiques squelettiques sont identiques aux incertitudes de mesure près pour toutes les granulométries (cf Tableau 1) et se trouve peu éloignées des masses volumiques des aérogels supercritiques données dans la littérature [7].

#### 1.1.1.2 Masse volumique par pesée NF 95-112

##### Aérogel, matière première monomodale

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app\ NF}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Vol, poreux <sub>NF</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Porosité <sub>NF</sub> (%)
10-12	1,60 +/- 0,2	0,11 +/- 0,01	8,5 +/- 0,60	93,1
3-5	1,61 +/- 0,1	0,09 +/- 0,01	10,5 +/- 0,60	94,4
Inf100	1,63 +/- 0,1	0,11 +/- 0,03	8,5 +/- 0,60	93,2

Tableau 2 : masses volumique apparente et squelette, synthèse de trois mesures, prélèvement d'un 10-12

Les masses volumiques apparentes sont identiques aux incertitudes de mesure près pour toutes les granulométries (cf Tableau 2). En leur associant les masses volumiques déterminées par pycnométrie Hélium, il est possible de calculer les volumes poreux, qui sont supérieurs à 8 cm<sup>-3</sup>/g et les porosités totales (intra granulaire et inter-granulaire) des empilements compacts créés par tassement de grains monomodaux.

##### Aérogel, mélange bimodal

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app\ NF}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Vol, poreux <sub>NF</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Porosité <sub>NF</sub> (%)
mélange 10-12/inf100	1,60 +/- 0,2	0,13 +/- 0,01	7,1 +/- 0,60	91,9
10-12	1,60 +/- 0,2	0,11 +/- 0,01	8,5 +/- 0,60	93,1
Inf100	1,63 +/- 0,1	0,11 +/- 0,03	8,5 +/- 0,60	93,2

Tableau 3 : masses volumique apparente et squelette, du mélange et rappel pour le 10-12 et inf100

La masse volumique du squelette de silice reste identique pour le mélange bimodal, confirmant la pertinence des résultats. La masse volumique apparente selon la norme par pesée du

mélange 60-40 de 10-12 + inf100 est très légèrement supérieure à celle des aérogels monomodaux mais reste très proche. Le volume poreux est inférieur aux aérogels monomodaux.

### 1.1.2 BET, BJH

Les isothermes d'adsorption d'azote sont exploités en analyse BET afin d'obtenir la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille des pores.

#### 1.1.2.1 Aérogel des composites références

Ces essais ont été réalisés pour toutes les granulométries. Par souci de clarté, seule une synthèse sera présentée, elle porte la référence '#2\$1'.

##### Surface spécifique

Les surfaces BET mesurées et indiquées dans le tableau 3 sont toutes supérieures à 900  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et confirment donc que la nanostructuration en surface est acquise.

##### Volumes poreux

Référence	Adsorption $\text{N}_2$		
	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{Pores } < 30 \text{ nm}}$	$d_{\text{pores } 1^{\text{er}} \text{ pic}}$
	( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	+/-0,02 ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	+/-0,5 (nm)
10-12#2\$1	955	2,26	6
3-5#2\$1	907	2,21	7
Inf100#2\$1	911	2,14	7

Tableau 4 : sur une seule synthèse : les résultats de l'analyse BET/BJH

Les volumes poreux BET décrivent près de 30 % de la porosité et indiquent des volumes de  $2,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  de pores inférieurs à 30 nm, avec un pic primaire centré sur 7 nm.

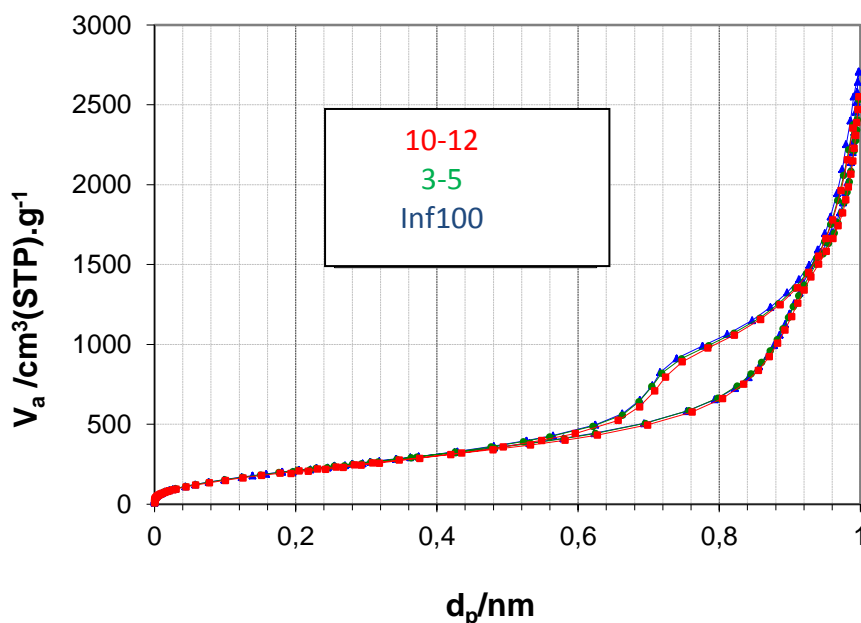


Figure 1: courbes d'adsorption/désorption d'azote sur les trois granulométries décrites dans le Tableau 4.

Les courbes d'adsorption/désorption présentées en Figure 1 comportent toutes une boucle d'hystérèse relatant une isotherme de type IV pour un matériau mésoporeux. La forme de l'hystérèse indique un type de matériau H2, signe d'un réseau de pores interconnectés distribués en tailles et de différentes morphologies. Les courbes de toutes les granulométries étudiées (adsorption comme désorption) sont superposées, ce qui démontre que les réseaux poreux intra grains sont homogènes.

Le Tableau 4 et la Figure 1 résument les résultats des analyses d'adsorption/désorption d'azote pour les différentes granulométries d'aérogels pour une même synthèse. Les caractéristiques déterminées sont en tous points similaires : surfaces spécifiques, volumes de pores et diamètres de pores. Les surfaces spécifiques sont élevées et montrent un grand nombre de pores ouverts dans les aérogels. Ceci confirme que les opérations de broyage et tamisage, post synthèse, n'altèrent pas la morphologie du réseau poreux, et devraient donc être sans conséquence sur les propriétés de conduction de la chaleur.

#### Distribution en taille de pores

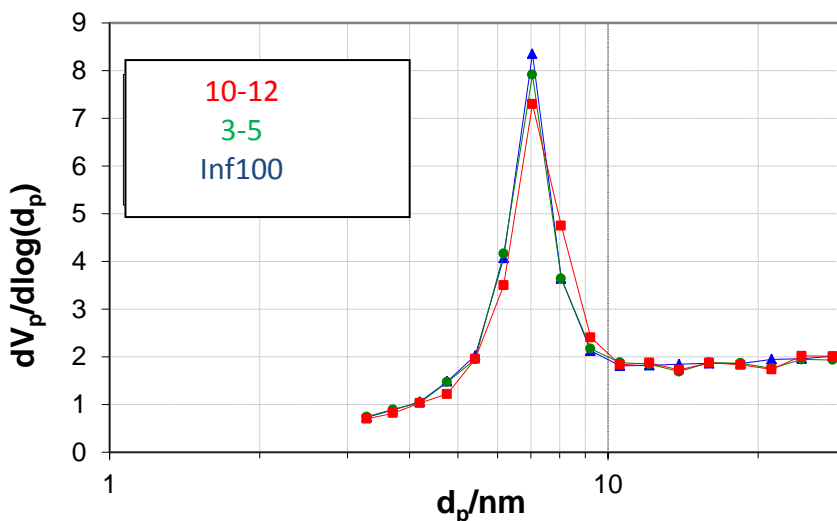


Figure 2 : Distribution de tailles de pores (BJH) sur trois grades d'aérogels

Pour tous les grades commerciaux d'aérogels (moyen 10-12, petits 3-5, très petits inf100) pour une synthèse donnée la distribution en taille de pores est identique monomodale centrée sur 7 nm (Figure 2). Quel que soit le grade, les volumes poreux totaux analysés par BET sont de l'ordre de  $8 \text{ cm}^3/\text{g}$  et les surfaces BET proches de  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . La constance de ces données physiques est un atout pour formuler des empilements polydispersés compacts.

#### Relation $S_{BET}$ , Distribution en taille de pores

La Figure 3 trace l'évolution des diamètres de pores déterminés en BJH, en fonction de la surface spécifique BET pour nos grains d'aérogels. Les résultats sont présentés pour deux granulométries différentes : 10-12 et inf100. Pour les aérogels caractérisés, la relation est linéaire. Cela indique que plus la surface spécifique augmente, plus la taille de pore diminue et ce quelle que soit la granulométrie de nos grains. Les aérogels les plus intéressants pour la thermique seront ceux avec une grande surface spécifique et un diamètre de pores inférieur au libre parcours moyen de l'air.

Les différentes voies de synthèse pilotent le couple taille de pore / surface spécifique en maintenant un volume de pores analysés conséquent compris dans l'intervalle  $[3,5 - 4,5 \text{ cm}^3/\text{g}]$ . Le volume cumulé des pores inférieurs à 30 nm est conséquent et identique pour tous les grains  $[2,2 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}]$ . Ces valeurs restent indicatives puisque seulement 50 % du volume poreux est réellement mesuré par cette méthode.

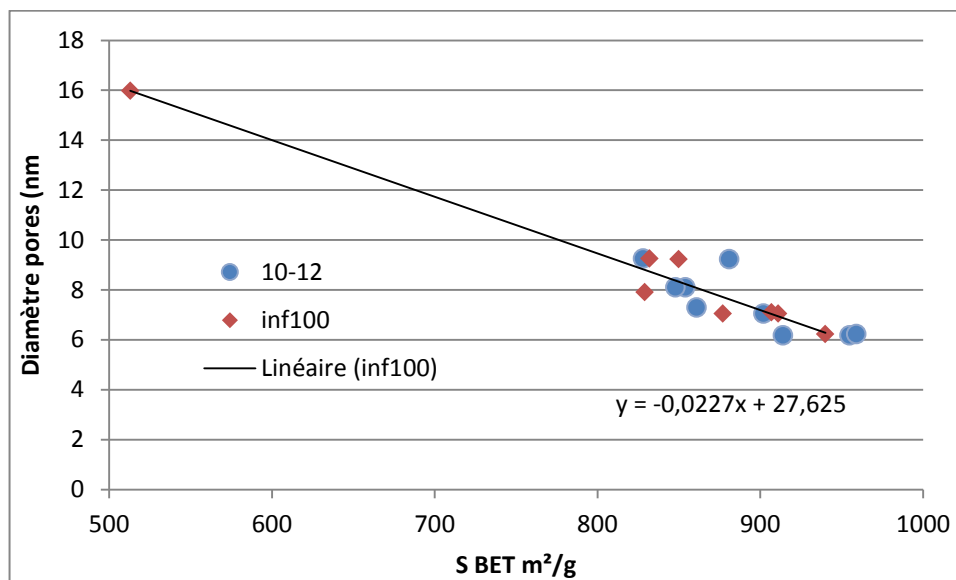


Figure 3 : Evolution du diamètre des pores des grains d'aérogels en fonction de leur surface spécifique.

#### 1.1.2.2 Aérogel sup40, des petits monolithes

La qualification des refus de tamisage récoltés sur le tamis 4mm indique un volume poreux total légèrement restreint de  $2,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le volume correspondant aux pores de taille inférieure à 30 nm est identique à celui des autres grains et égal à  $2,18 \text{ cm}^3/\text{g}$  (cf Tableau 4). Ce matériau n'est pas utilisé dans les formulations par empilement.

Référence	Adsorption N <sub>2</sub>		
	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{Pores} < 30\text{nm}}$ (BJH)	$d_{\text{pores}} 1^{\text{er}} \text{ pic}$ (BJH)
	( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	(nm)
<b>sup40#1</b>	927	2,18	6

Tableau 5 : sur une seule synthèse : les paramètres de l'analyse BET/BJH

**I.1.2.3 Aérogels, différents lots de production**

Référence échantillon	Adsorption N <sub>2</sub>			
	S <sub>BET</sub>	V <sub>Pores &lt;30nm</sub> (BJH)	d <sub>pores 1</sub> (BJH)	d <sub>pores 2</sub> (BJH)
Inf100#2\$2	877	2,07	7	9
Inf100#2\$3	850	2,21	9	7
Inf100#2\$4	940	2,18	6	
Moyenne	889	2,14	7	8
Ecart-type	38	0,07	1	1

Tableau 6 : adsorption/désorption d'azote sur une même gamme de granulométrie : inf100.

Pour une même synthèse il est possible de qualifier la nanostructure en sortie de production. Les caractéristiques sont robustes.

**I.1.2.4 Aérogel, différentes synthèses**

Dans le Tableau 7, le lot #0 se distingue par une faible surface spécifique (500 m<sup>2</sup>/g), relativement aux autres, et une taille de pores deux fois plus élevée (16 nm). Ce lot est l'un des premiers lots reçus et nous n'avons qu'une seule granulométrie, sa synthèse était différente et avait pour objectif une forte surface spécifique > 800 m<sup>2</sup>/g. La mesure confirme que l'objectif est atteint, et induit une agrégation des deux modes poreux.

Référence échantillon	Adsorption N <sub>2</sub>			
	S <sub>BET</sub> ±10 (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>Pores &lt;30nm</sub> (BJH) ±0,1 (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>pores 1<sup>er</sup> pic</sub> (BJH) ± 0,5 (nm)	d <sub>pores 2<sup>ème</sup> pic</sub> (BJH) ± 0,5 (nm)
Inf100#2\$1	911	2,14	7	9
Inf100#0	513	2,37	16	

Tableau 7 : Caractéristiques BET des grains d'aérogels, différentes granulométries, et 2 synthèses inf 100

**I.1.2.5 Innovations, aérogel opacifié**

Adsorption N2, résultats moyens				
Echantillon	SBET (m <sup>2</sup> /g)	VPores <30nm (BJH)	D pores 1er pic (BJH)	D pores 2eme pic (BJH)
10-12	955	2,26	2	6
10-12-SiC	748	2,16	10	
inf100	878	2,07	7	8
Inf100-SiC	696	2,17	10	

Tableau 8 : résultats de l'adsorption/désorption d'azote sur des échantillons d'un même grade.



L'ajout de particules de SiC induit une légère augmentation de la taille de pores, dont le premier mode passe à 10 nm (voir Tableau 8). Il conduit également à une diminution de la surface spécifique ( $-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et du volume poreux total, le volume inférieur à 30 nm diminuant de 5 % pour les 10-12, et augmentant pour les inf100.

### 1.1.2.6 Conclusion sur les caractéristiques BET

Les mesures indiquent que les grains d'aérogels possèdent la nanostructuration attendue (cf

Tableau 9) : une forte surface spécifique de l'ordre de  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  mais aussi des distributions de taille de pores bimodales inférieures à 10 nm, et un volume poreux conséquent de  $2,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour les pores inférieurs à 30 nm, et enfin un volume total de l'ordre de  $4,0 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Les propriétés sont maintenues pour toutes les tailles de grains, et pour les synthèses incluant un opacifiant, ce qui est intéressant pour la formulation d'empilements granulaire polydisperses. La flexibilité des opérations de synthèse permet d'obtenir des microstructures 'à la carte' autour de ces ordres de grandeur.

Echantillon	Nbre de lots	S BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V pores tot, (BJH) $\text{cm}^3/\text{g}$	D pores 1 (BJH) nm	D pores 2 (BJH) nm
Aérogel	6	[828-959]	[3,40-4,54]	[6-9]	[7-9]
Aérogels SiC	3	[692-816]	[3,31-4,38]	[9-10]	

Tableau 9 : synthèse des résultats obtenus pour la surface spécifique, le volume de pores et les diamètres de pores sur les échantillons d'aérogels PCAS.

### 1.1.2.7 Synthèse des caractéristiques sur lots utilisés pour les composites de référence

Nous avons sélectionné des synthèses pertinentes et disponibles en grandes quantités sur trois classes granulaires pour étudier les propriétés fonctionnelles (thermique et mécanique) au chapitre IV, le résumé de leurs propriétés physiques sont disponibles dans le Tableau 10.

Echantillon	$\rho_s$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$\rho_{appNF}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Vol, poreux $_{NF}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}$ )	$S_{BET}$	V Pores $<30\text{nm}$ (BJH)	$d_{pores}$ (BJH)
10-12	1,60 +/- 0,2	0,11 +/- 0,01	8,50+/- 0,60	955	2,26	6
3-5	1,61 +/- 0,1	0,09 +/- 0,01	10,50+/- 0,60	907	2,21	7
Inf100	1,63 +/- 0,1	0,11 +/- 0,03	8,50+/- 0,60	907	2,21	7

Tableau 10 : résumé des paramètres caractéristiques mesurables sur les trois granulométries de référence.

### 1.1.3 Porosimétrie Hg

La porosimétrie au mercure mesure tout d'abord la masse volumique par un liquide non intrusif non mouillant. Ensuite, elle nous permet d'étudier le volume poreux global à l'intérieur des grains d'aérogel par compression et effondrement du squelette, mais amène également une caractérisation du module de compressibilité de l'aérogel lors de sa densification (chargement) puis du déchargement.

Dans un premier temps, nous comparerons les grains d'aérogels PCAS à des aérogels granulaires de type MCM41 connus pour présenter une microstructure cubique. Ensuite, nous effectuerons une porosimétrie par partie couplée à des d'observations de surface de grains, au microscope électronique à balayage. Enfin nous utiliserons l'analyse pour calculer les masses volumiques apparentes des grains d'aérogel. Nous terminerons par montrer les volumes poreux mesurés sur les différentes granulométries ainsi que les propriétés mécaniques (K, E) que l'on peut tirer des courbes de porosimétrie.

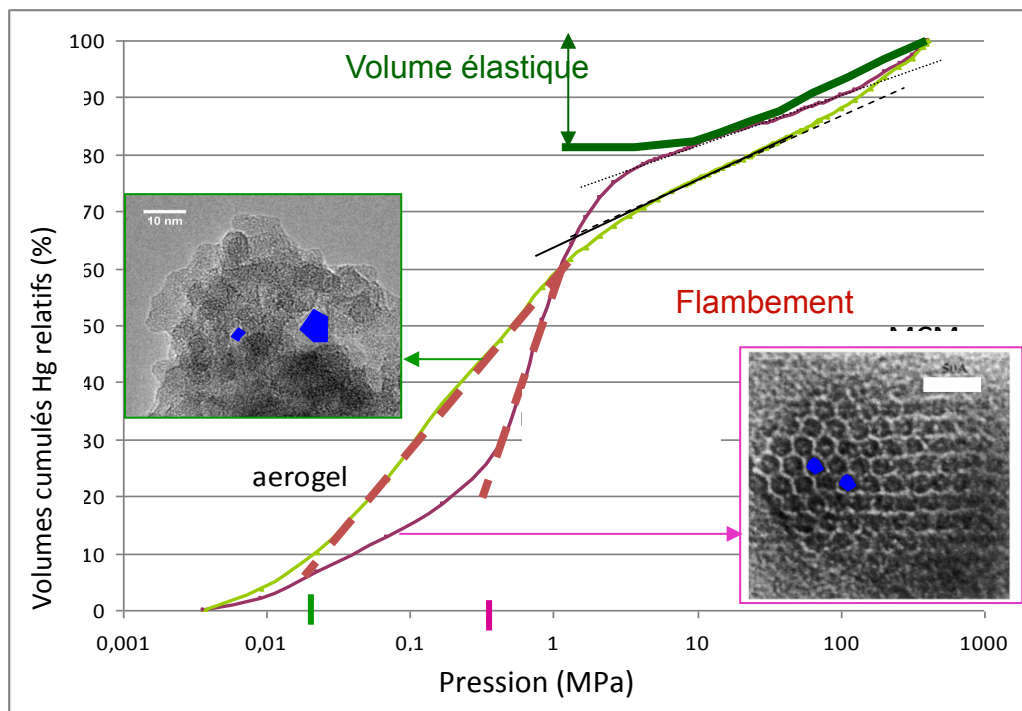


Figure 4 : Porogrammes de grains d'aérogels inf100 et de grains de MCM41.

#### 1.1.3.1 Comparaison d'empilements granulaires, MCM41 avec aérogels PCAs

En première approche, comme il existe peu de littérature sur les aérogels de silice granulaires, nous avons effectué le même cycle d'analyse sur une poudre MCM41 avec des pores colonnaires homogènes en taille (5 nm), organisés dans l'espace en colonnes hexagonales homogènes. Les porogrammes obtenus sont présentés en Figure 4.

- (i) Sur les deux courbes, on observe tout d'abord pour des pressions très faibles une zone intrusive dans l'espace poreux inter-grains.
- (ii) Sur le porogramme de la poudre MCM41 (courbe violette de la Figure 4), on remarque nettement le flambement des piliers à partir de 0,4 MPa. Le changement de pente brusque entre 0,4 et 1 MPa traduit l'homogénéité en taille des piliers. En revanche, sur la courbe de l'aérogel PCAS (courbe verte de la Figure 4), on remarque une rupture de pente diffuse sur l'intervalle [0,02 et 2 MPa]. Le flambement étalé en pression est synonyme de longueurs très hétérogènes des piliers et/ou d'une microstructure plus complexe qu'un simple arrangement cubique.
- (iii) Sur les deux porogrammes, on met ensuite en évidence une phase de glissement de feuillet avec des pentes très proches pour les deux poudres.

- (iv) Sur l'aérogel uniquement, on observe un nouveau changement de pente pour des pressions de 50 MPa indiquant une nouvelle évolution de la microstructure.

Les volumes poreux élastiques, c'est-à-dire mesuré à la décharge en pression isostatique, et les volumes poreux inférieurs à 30 nm en BET sont identiques pour les deux matériaux (inf 100 : 2,10 g.cm<sup>-3</sup> et MCM41 : 0,35 g.cm<sup>-3</sup> respectivement). Une troisième technique cyclique le confirme [8]. Les observations réalisées au microscope électronique en transmission confirment d'une part une structure régulière pour la poudre de MCM 41, et d'autre part des pores distribués et une structure non organisée pour nos aérogels.

### 1.1.3.2 Pré-étude : compression isostatique sur des petits monolithes, les sup40

Les petits monolithes caractérisés en BET sont très facilement manipulables. Un seul grain est suffisant pour obtenir la masse critique permettant une caractérisation par porosimétrie. La porosimétrie étant un essai de compression isostatique non intrusif, l'essai de porosimétrie peut être réalisé jusqu'à une pression  $P_i$  d'intérêt, puis la pression peut être ramenée à la pression ambiante et le grain observé par microscopie à balayage. Pirard utilise d'ailleurs ce procédé et réalise des essais de BET couplés sur ces monolithes pour déterminer la constante appelée  $K_f$ .

Les photos ci-dessous montrent des grains avant et après essai de porosimétrie à 400MPa, ainsi que le porogramme correspondant (Figure 5). Elles indiquent après analyse (i) l'absence de mercure dans les grains (image du bas) et (ii) une transparence / translucidité des grains améliorées par la compression isostatique (image du haut). Ce phénomène est caractéristique de la fermeture des pores compris entre [100 nm – 10 µm] [9].

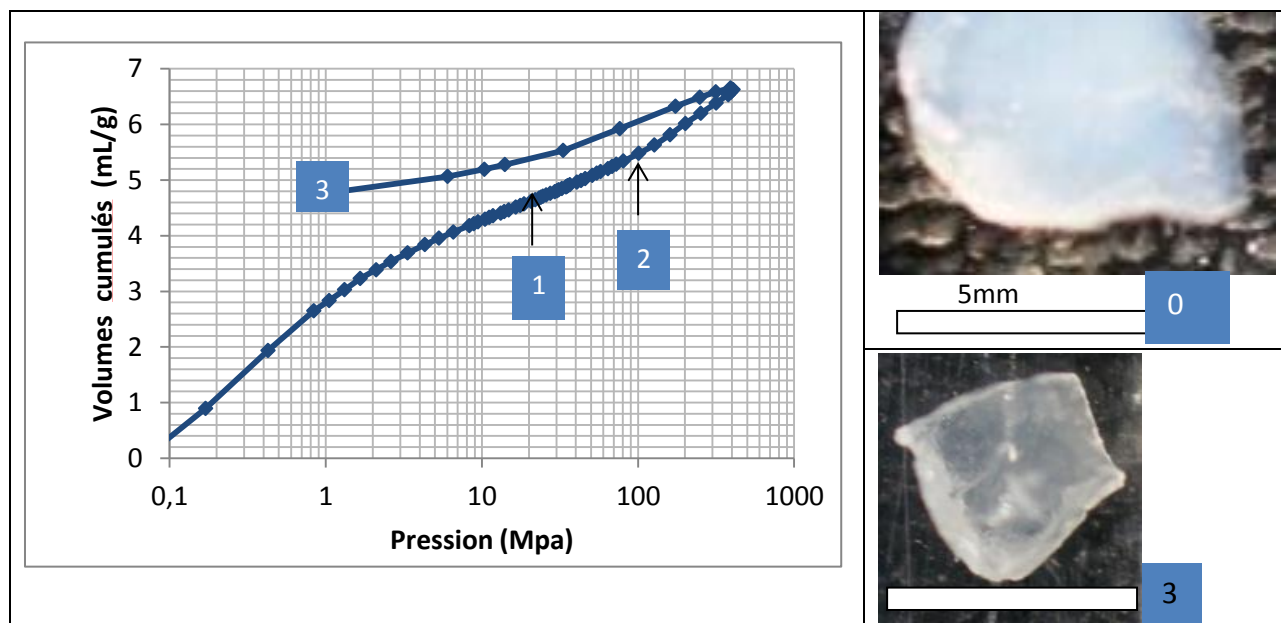


Figure 5: Porogramme et observation optique des grains d'aérogel avant / après essai.

Trois essais de porosimétrie sont donc réalisés pour des pressions finales croissantes de 20 MPa, 100 MPa et 400 MPa, la courbe enveloppe est présentée sur la Figure 5. Après déchargement, et vérification de l'absence de mercure, susceptible de polluer la colonne du microscope, les échantillons sont observés en microscopie à balayage.



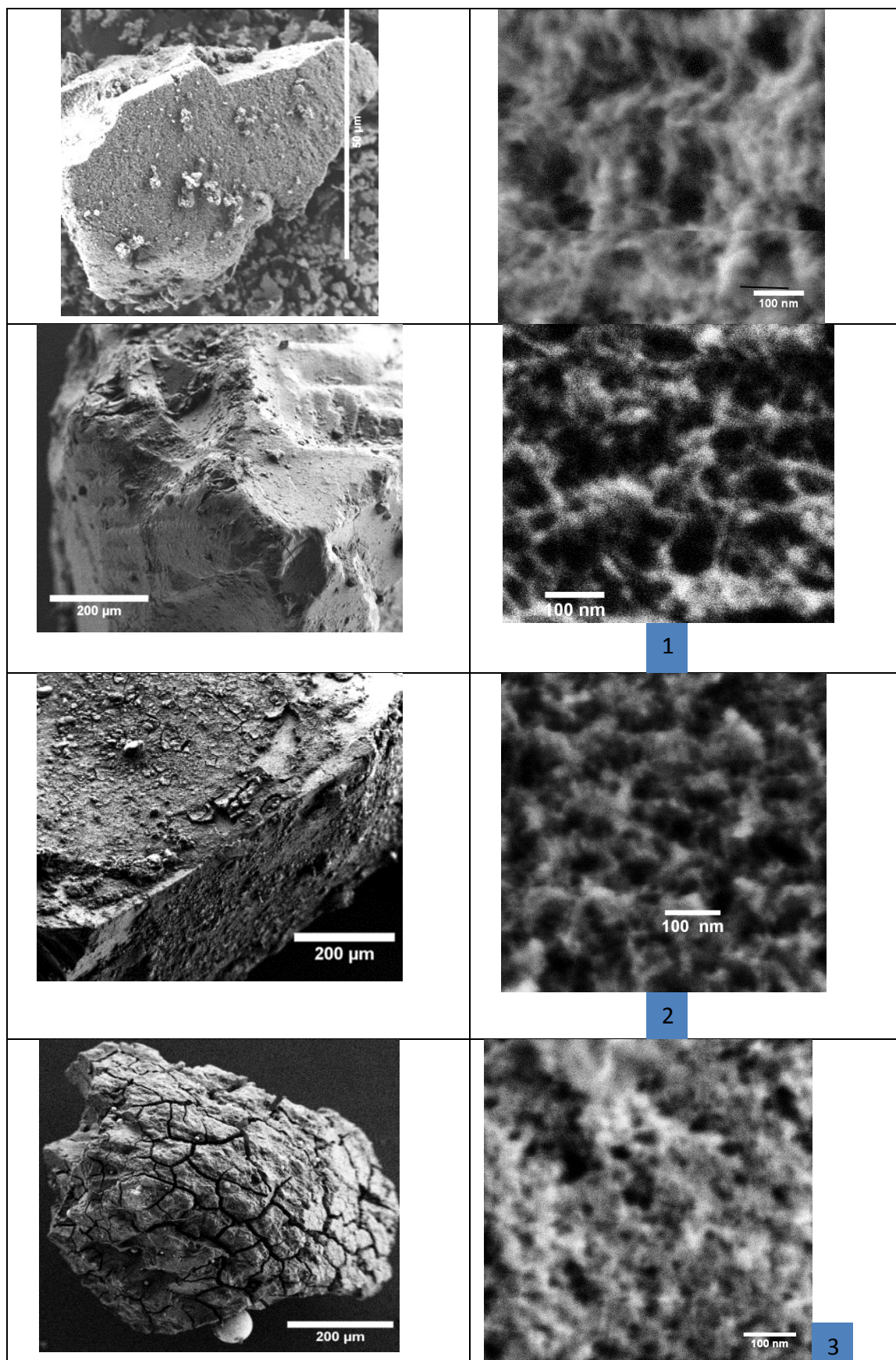


Figure 6 : micrographies MEB des grains d'aérogel de silice, colonne de gauche focalisée sur un grain et colonne de droite sur la nanotexture en surface du grain, pour des pressions croissantes vers le bas : a) avant b) 20MPa, point 1. c) 100MPa, point 2. d) 400MPa, point 3.

Les micrographies en Figure 6 montrent qu'à partir d'une pression de 100 MPa la nanotexture en surface est modifiée, et les pores observés sont plus petits. A 400MPa, le grain est entièrement micro fissuré. Le réseau de microfissures délimite des facettes d'une trentaine de microns.

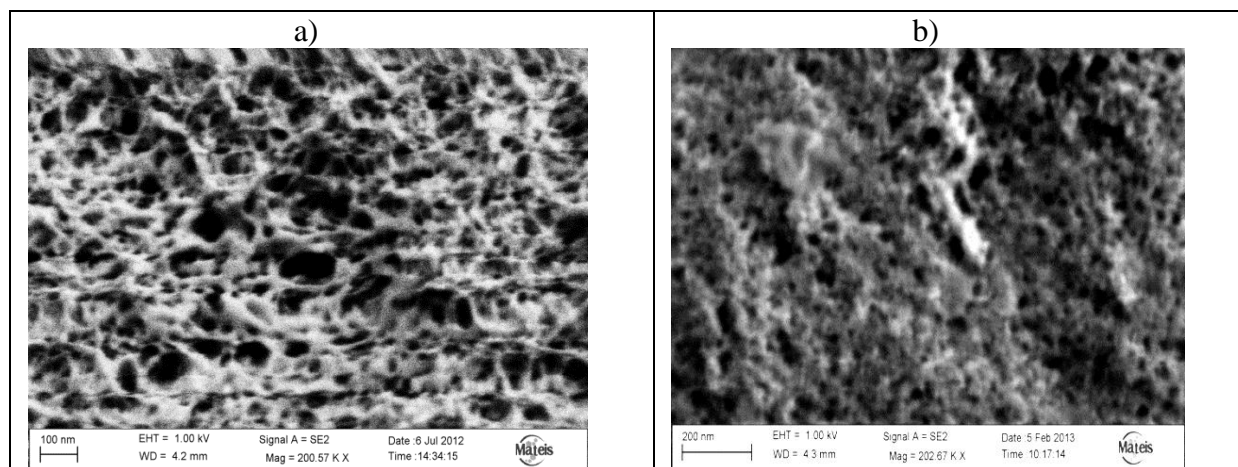


Figure 7 : micrographie MEB de la surface des grains d'aérogel. a) avant porosimétrie b) après compression isostatique jusqu'à 400MPa et retour à 1MPa.

Sur les deux micrographies de la Figure 7, une analyse quantitative simple a été réalisée pour mesurer les diamètres sécants des pores. Le logiciel imageJ est utilisé, sur un échantillon supérieur à 40 éléments, et indique avant compression (Figure 7) un diamètre médian centré sur 35 nm et inclus dans un intervalle [20-100 nm]. Après compression, la valeur calculée est de 28 nm dans un intervalle de [20-60nm]. Ceci confirme quantitativement la diminution du volume poreux induit par la sollicitation à 400 MPa, et le retour élastique partiel identifié par la courbe de désorption.

### 1.1.3.3 Aérogel Granulaire. essai de compressibilité isostatique

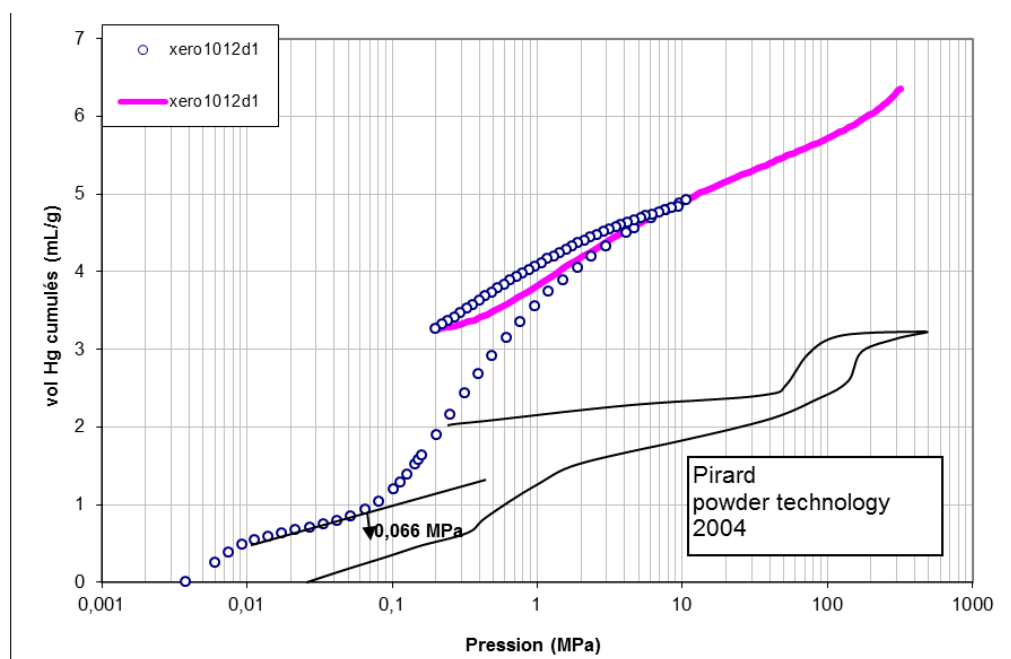


Figure 8 : programme en charge/décharge [0 -> 10 -> 0,2 MPa] puis [0,2 ->300 MPa]

Les essais précédents ont confirmé que les aérogels n'avaient pas une morphologie simple de piliers assemblés en colonne, qu'une partie de la macro-porosité diminuait en taille (optique), que certains pores étaient comprimés de manière élastique et d'autres de manière irréversible. Il est maintenant nécessaire de mesurer les masses volumiques apparentes et les volumes poreux concernés. Le porogramme de la Figure 8 montre qu'après un chargement à 10 MPa, l'aérogel 10-12 a 'perdu' irréversiblement un volume poreux de  $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La boucle d'hystérésis présente une aire, et le second chargement suit un chemin distinct jusqu'à 2 MPa.

#### 1.1.3.4 Aérogels des composites référence

##### Masse volumique apparente des grains d'aérogels

Nous présentons les résultats de pycnométrie au mercure dans le Tableau 11, comme décrit au chapitre II, qui présente toute la procédure d'essai. Ces résultats sont comparés aux masses volumiques obtenues par pesées. Il est à noter que le protocole de la densité NF impose une mise en place par compactage dynamique, alors que la densité apparente Hg compacte les grains par une mise sous un vide primaire de 50  $\mu\text{mHg}$ .

Référence	$\rho_s$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$\rho_{app\text{NF}}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$\rho_{grain\text{Hg}}$ ( $\text{g/cm}^3$ )
10-12	1,60 +/- 0,2	0,11 +/- 0,01	0,140
3-5	1,61 +/- 0,1	0,09 +/- 0,01	0,108
inf100	1,63 +/- 0,1	0,11 +/- 0,03	0,080

Tableau 11 : masse volumiques des grains d'aérogels

##### Volumes poreux

Les porogrammes donnent une détermination des volumes poreux par partie : le volume inter granulaire, le volume poreux associé à chacun des modes de la porosité bimodale et enfin le volume à la décharge. Les résultats en volumes sont résumés dans le Tableau 12.

Les grains 10-12, 3-5 et inf100 se comportent comme les petits monolithes étudiés dans le paragraphe précédent. L'essai est non intrusif, et la translucidité des grains augmente. La sollicitation mécanique, en compression, induit des domaines linéaire d'amplitude spécifique tant en pression qu'en volume pour chaque type de granulométrie. Les volumes extrudés sont par contre similaires pour toutes les granulométries étudiées. Les 3-5 délimitent le plus fort volume intra-grains ( $3,8 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Ceci est cohérent avec leur densité tapée.

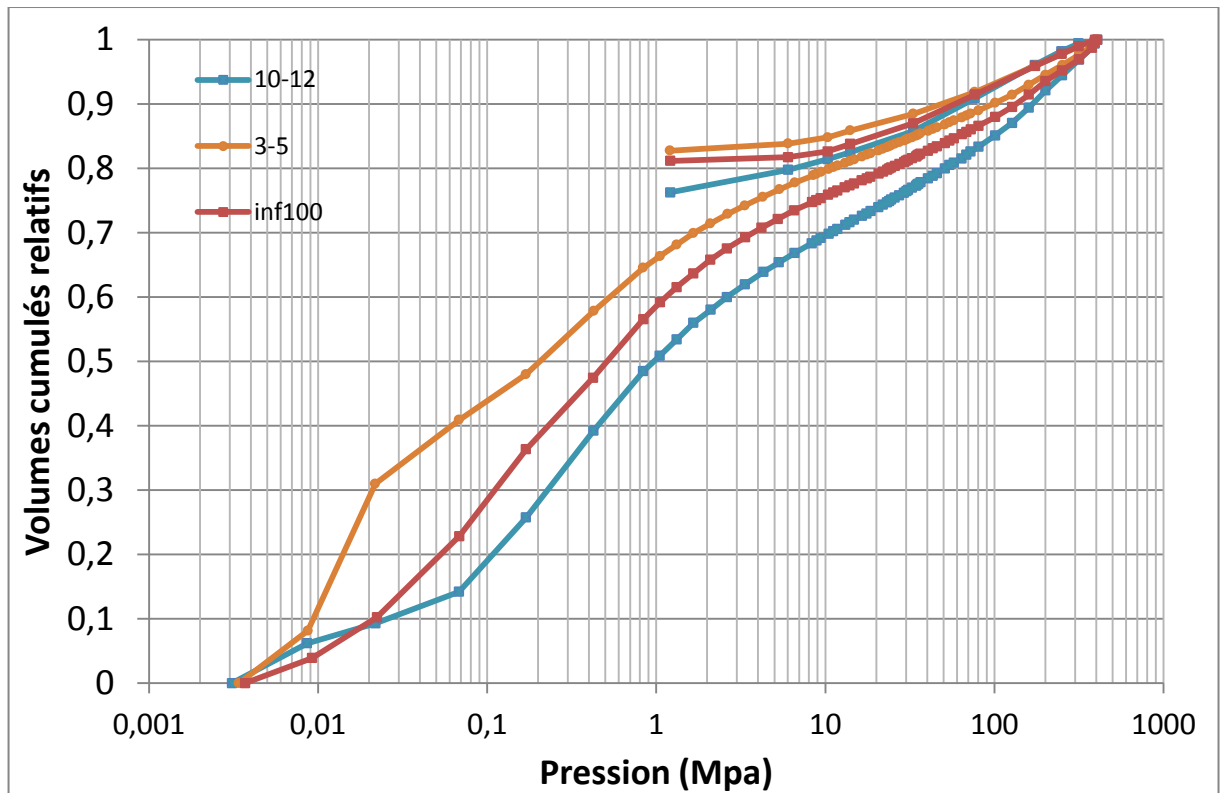


Figure 9 : Porogrammes en volumes relatifs de mercure sur deux granulométries

Les porogrammes tracés en volume cumulés relatifs des grains 10-12, 3-5 et inf100 délimitent un fuseau caractéristique. La courbe des grains 3-5 présente systématiquement une cassure pour une pression de 0,02MPa sur tous les essais, comme on l'observe sur la Figure 9.

#### Aérogel, mélange bimodal

Pour l'élaboration du composite, deux granulométries sont utilisées : 10-12 et inf100. Il est alors nécessaire de caractériser ce mélange de granulométries en termes de volume poreux et propriétés mécaniques en compression. Le graphique résultat en volumes cumulés relatifs est présenté en Figure 10.



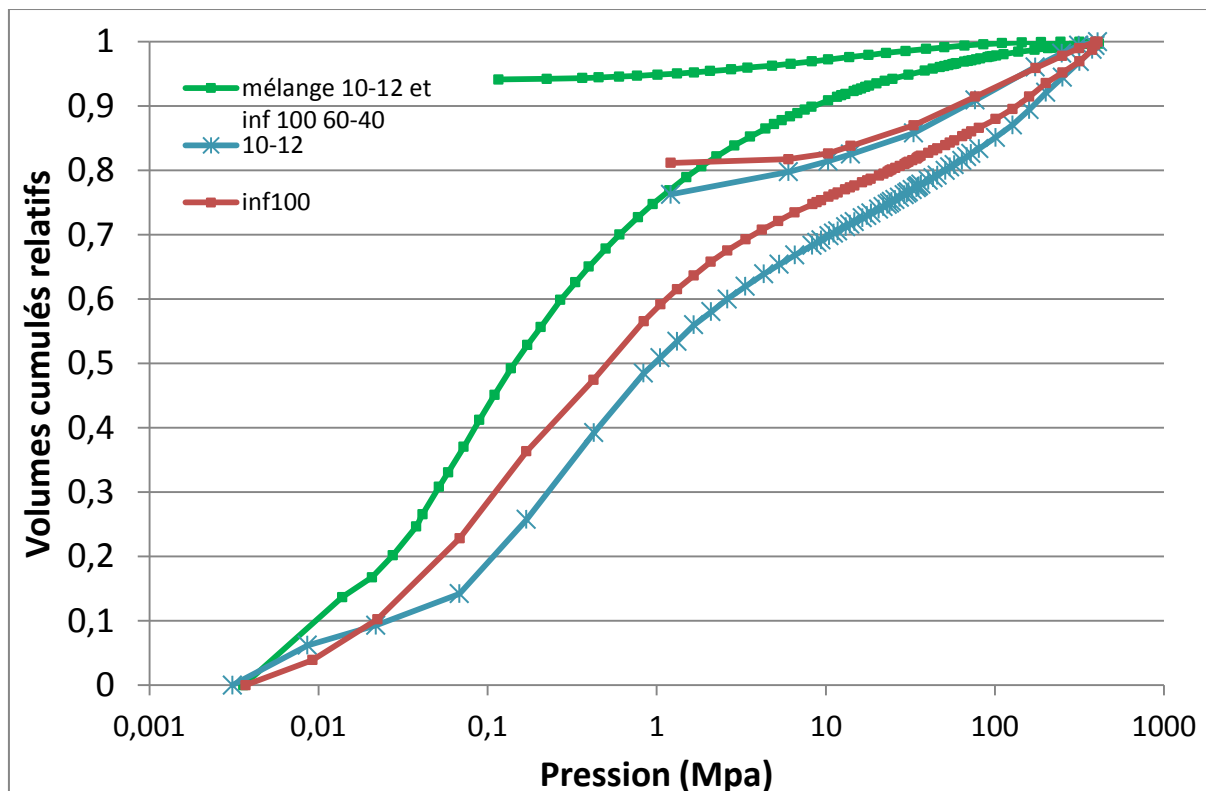


Figure 10 : porogramme du mélange de grains dans les proportions du composite : 10-12 + inf100 (60% + 40%)

Echantillon	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{app\,NF}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{BET<30nm}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Pi (MPa)	V ch (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V dech (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
10-12	1,60 +/-0,2	0,11 +/- 0,01	2,26	0,09 2,00 180,00	1,8 3,1 2,1 1,7	1,9
Inf100	1,63 +/-0,1	0,11 +/- 0,03	2,21	0,02 1,3 120,00	1,0 5,2 2,9 1,0	1,9
Mélange bimodal	1,61 +/-0,1	NA	NA	0,2 0,8 120	NA 2,1 2,6 1,0	1,9

Tableau 12 : paramètres physique et données porogrammes pour le mélange bimodal

Les volumes poreux correspondant aux différentes phases sont donnés dans le Tableau 12. On remarque qu'ils sont similaires aux volumes poreux des granulométries monomodales sur la phase de compression des aérogels. La pente de la courbe à la fin de l'analyse (>200 MPa) montre que la compression à « haute pression » est moins importante que pour les granulométries 10-12 ou inf 100.



### Détermination du module de déchargement K

Selon la littérature [10] , on peut déterminer à partir des courbes de porosimétrie au mercure sans intrusion, un module de compression de l'échantillon. Nous l'utiliserons sur différentes parties du porogramme, comme cela est montré sur la Figure 11, pour mesurer K lors de la compression isostatique des grains d'aérogels.

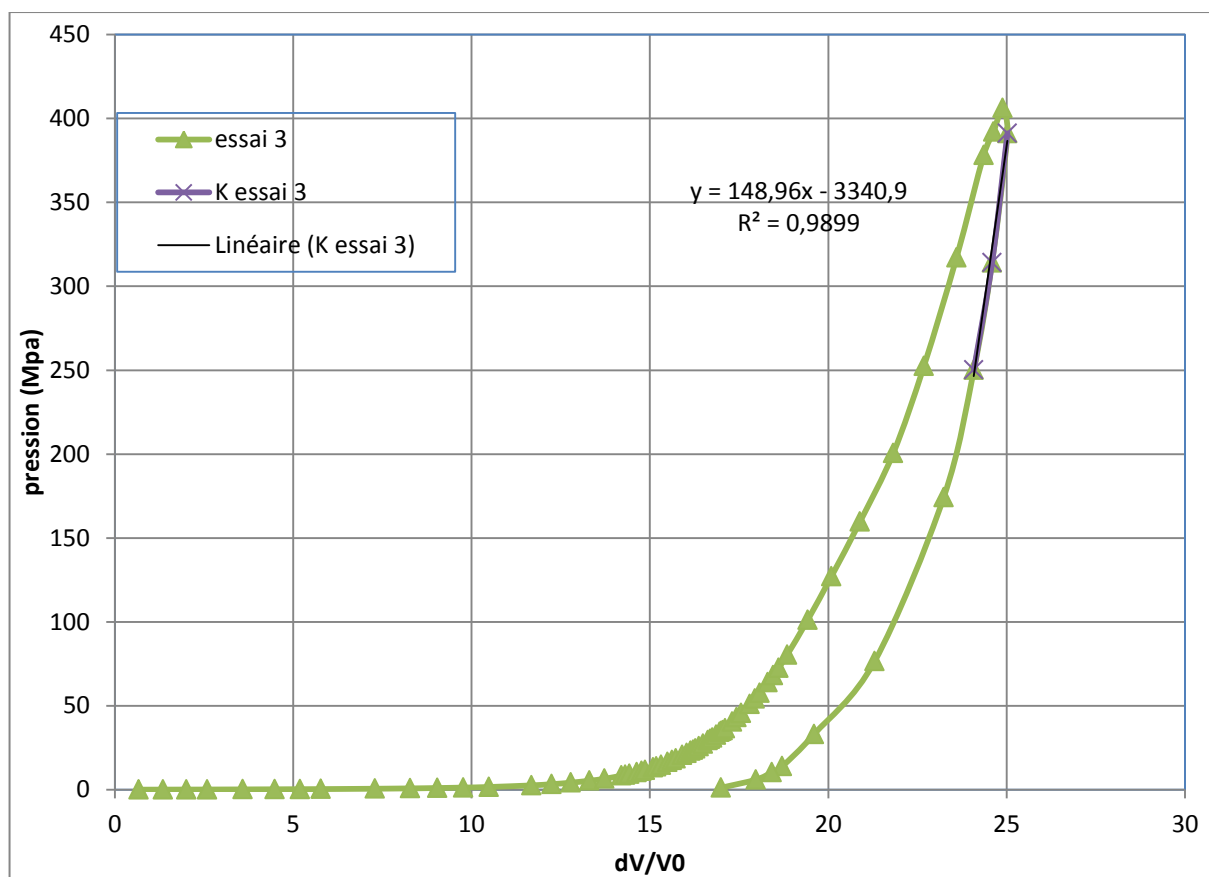


Figure 11 : Calcul des modules de compressibilité sur 10-12, essai pression isostatique Hg : pression imposée=f(DV/Vo).

Les mesures réalisées sur trois essais sur chaque échantillon et sur le mélange bimodal sont présentées dans le Tableau 13, en rappelant les caractéristiques de chaque granulométrie.

Echantillon	masse (g)	Vo (cm <sup>-3</sup> )	$\rho_{grain_{Hg}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	K [1-4] MPa	K [20-40] (MPa)	K décharge [400-250] (MPa)	K décharge [10-1]MPa
Moyenne 3-5	0,23	0,446	0,108	0,9	22	248	16
Moyenne 10-12	0,028	0,237	0,140	0,5	15	187	11
Inf100	0,012	0,342	0,052	NA	10	81	11
Mélange 10-12 + inf100 (60-40)	0,034	0,483	0,115	NA	51	NA	20

Tableau 13 : K déchargement sur les différentes granulométries et le mélange bimodal.

Par cet essai on a caractérisé la mécanique du grain d'aérogel de silice. Le module K est un module de compression d'un grain. Les grains d'aérogel sont comprimés, le réseau de silice est conservé. Dans le Tableau 13, on retrouve les valeurs moyennes mesurées sur les différentes granulométries. Ce module de compression permet une comparaison des échantillons, on remarque que le mélange bimodal 10-12+inf100 résiste mieux à la compression sur une gamme de pression

[20-40 MPa] et à la décharge sur [10-1 MPa] que les aérogels monomodaux. Ceci peut être dû à la variabilité des tailles de grains permettant une meilleure répartition des contraintes sur les grains.

Ces modules de compression permettent d'obtenir le module d'Young d'un grain d'aérogel.

#### Détermination d'un module E, comparaison avec la littérature

Les résultats obtenus dans la littérature sont souvent présentés en module d'Young E. La formule suivante est alors utilisée pour le calculer :

$$E = \frac{3K}{(1 - 2\nu)} \text{ avec } \nu = 0,13 \text{ pour nos aérogels}$$

Il est important de caractériser les grains dans l'optique de la formulation d'un SIPA, c'est pourquoi notre étude s'est concentrée principalement sur les grains de 10-12 (cf Tableau 14). Les autres granulométries seront exposées en Annexe.

échantillon	10-12	Aérogel PU	Aérogel Si	
masse volumique 10-12 (g/cm <sup>3</sup> )	E (MPa) $35701 \times \rho^{5,46}$	E (MPa) $3438 \times \rho^{3,72}$	E (MPa) $6765 \times \rho^{3,8}$	mv (g/cm <sup>3</sup> )
0,178	2,8	0,8	1,3	0,049
0,255	20,3	1,6	2,6	0,054

Tableau 14 : résultats de module d'Young et comparaison avec la littérature

Les grains d'aérogels de 10-12 peuvent être comparés aux aérogels monolithes de la littérature. Comme on peut le voir sur la Figure 12, nous obtenons une équation d'estimation du module en fonction de la masse volumique du grain déterminée par porosimétrie Hg.

Les aérogels 10-12 de notre étude se placent en dessous des aérogels de la littérature mais dans les mêmes gammes de valeurs. Nos aérogels sont séchés en séchage évaporatif alors que les monolithes présentés ici sont séchés en supercritique. Ceci peut expliquer la différence de propriétés mécaniques, comme expliqué au chapitre II de ce travail.

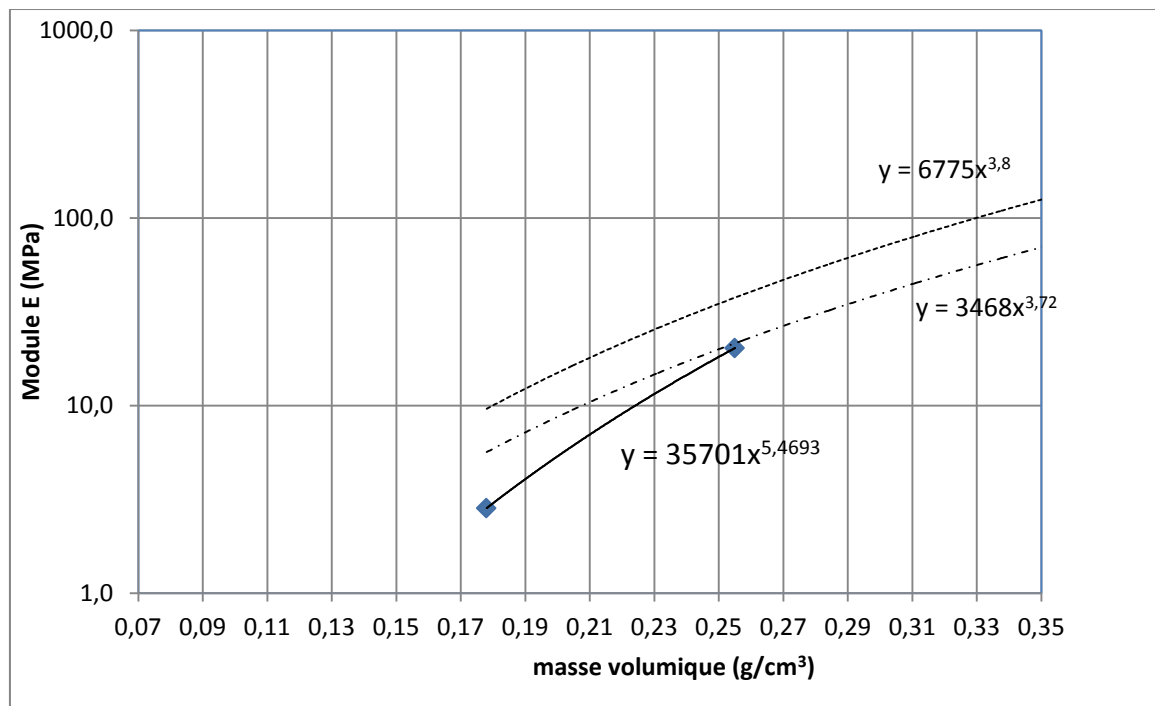


Figure 12 : Module E en fonction de la masse volumique des aérogels

### 1.1.3.5 Formulations Innovantes

#### Opacification intra-granulaire SiC

Les porogrammes des grains 10-12 avec et sans opacifiants sont comparés sur la Figure 13. Par souci de simplicité, seules les granulométries entrant dans la formulation du composite ont été analysées. Nous présenterons ici uniquement les résultats concernant les grains de 10-12. Les volumes inter granulaires ont été enlevés sur les courbes présentées.

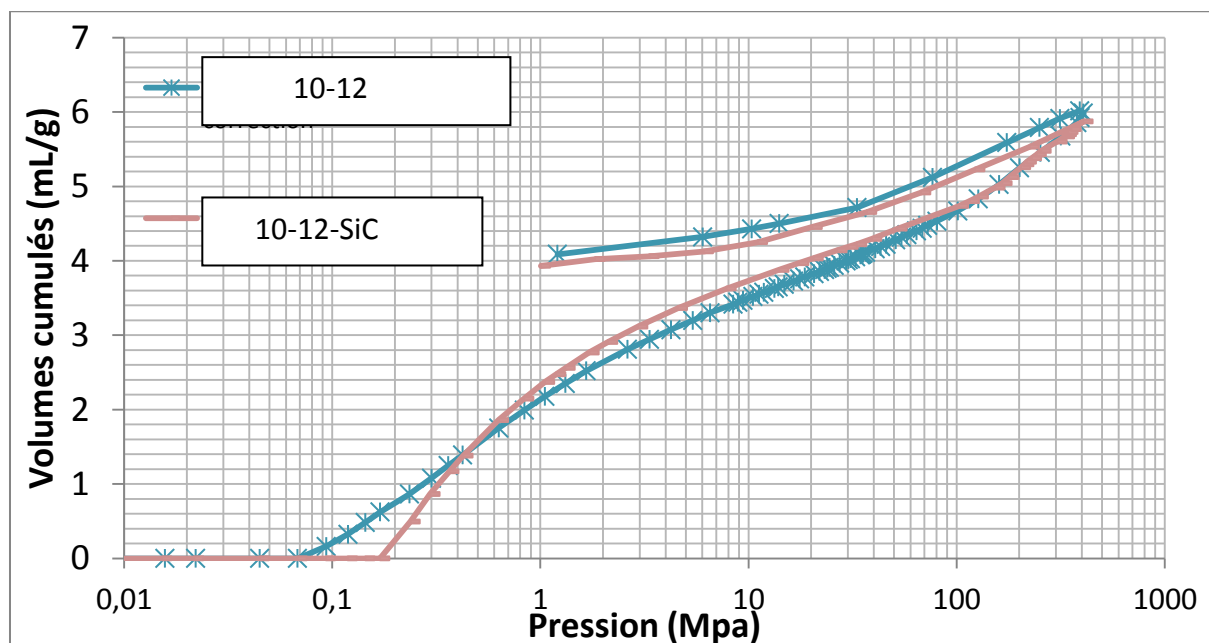


Figure 13 : Porogramme des grains 10-12-SiC

Les volumes poreux déterminés sur les porogrammes des grains opacifiés 10-12SiC sont sensiblement les mêmes que pour les grains 10-12. L'allure de la courbe est également similaire.

## II. Imager le réseau poreux : Etude par tomographie électronique

Afin d'observer à une échelle très fine les grains d'aérogels de silice, des caractérisations en microscopie électronique en transmission et en tomographie électronique ont été effectuées. Dans un premier temps nous avons qualifié les pores dans un grain d'aérogel en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. La sensibilité aux électrons des aérogels, et la complexité de leur réseau en 3D, imposait d'utiliser un microscope électronique spécifique offrant : (i) une possibilité de tilter l'échantillon pour imager un volume complet de l'échantillon, comme cela a été expliqué au chapitre précédent (ii) de faire des acquisitions avec un faisceau à faible énergie. Le réseau METSA, nous a donné l'opportunité d'utiliser le MET de l'IPCMS (Strasbourg).

### II.1 Analyse des résultats en 2D

Les contrastes sur les images de microscopie présentées dans cette partie sont inverses de ceux présentés plus tard car ce sont des images en transmission. On observe alors en plus foncé ce qui absorbe le faisceau : la silice. Sur certaines images on observe également le film carbone présent sur la grille et permettant de retenir les aérogels. Les observations doivent être faites rapidement car les aérogels de silice se dégradent en quelques secondes sous le faisceau d'électrons.

Etant donné la résolution du microscope électronique en transmission (<nm), et le champ d'observation associé, les coupes et volumes présentés dans ce mémoire se focalisent sur des zones statistiquement représentatives à l'intérieur d'un grain d'aérogels. Les images MET en 2D montrent une hétérogénéité de la porosité à l'intérieur même d'un grain d'aérogel de silice puisque l'on observe des différences de contraste (Figure 14). Sur les images, plus les pixels sont foncés, plus le faisceau traverse de silice et donc plus il y a de silice, on peut alors distinguer les zones avec plus ou moins de pores.

Les particules de silice ne semblent pas avoir de forme sphérique mais plutôt une forme de « haricot ». Cette observation en deux dimensions donne une approximation morphologique.

Les plus petits pores sont formés entre les particules de silice et les plus gros pores sont entre les agrégats de ces petites particules de silice. Les particules sont constituées de nano piliers de 5 nm \* 3 nm. Les agrégats sont soit de morphologie filaire, rattachés à une particule, soit de morphologie « donuts » limitant une porosité centrale, soit polyédrique ; ce sont des particules en recouvrement partiel en 3D les unes par rapport aux autres.

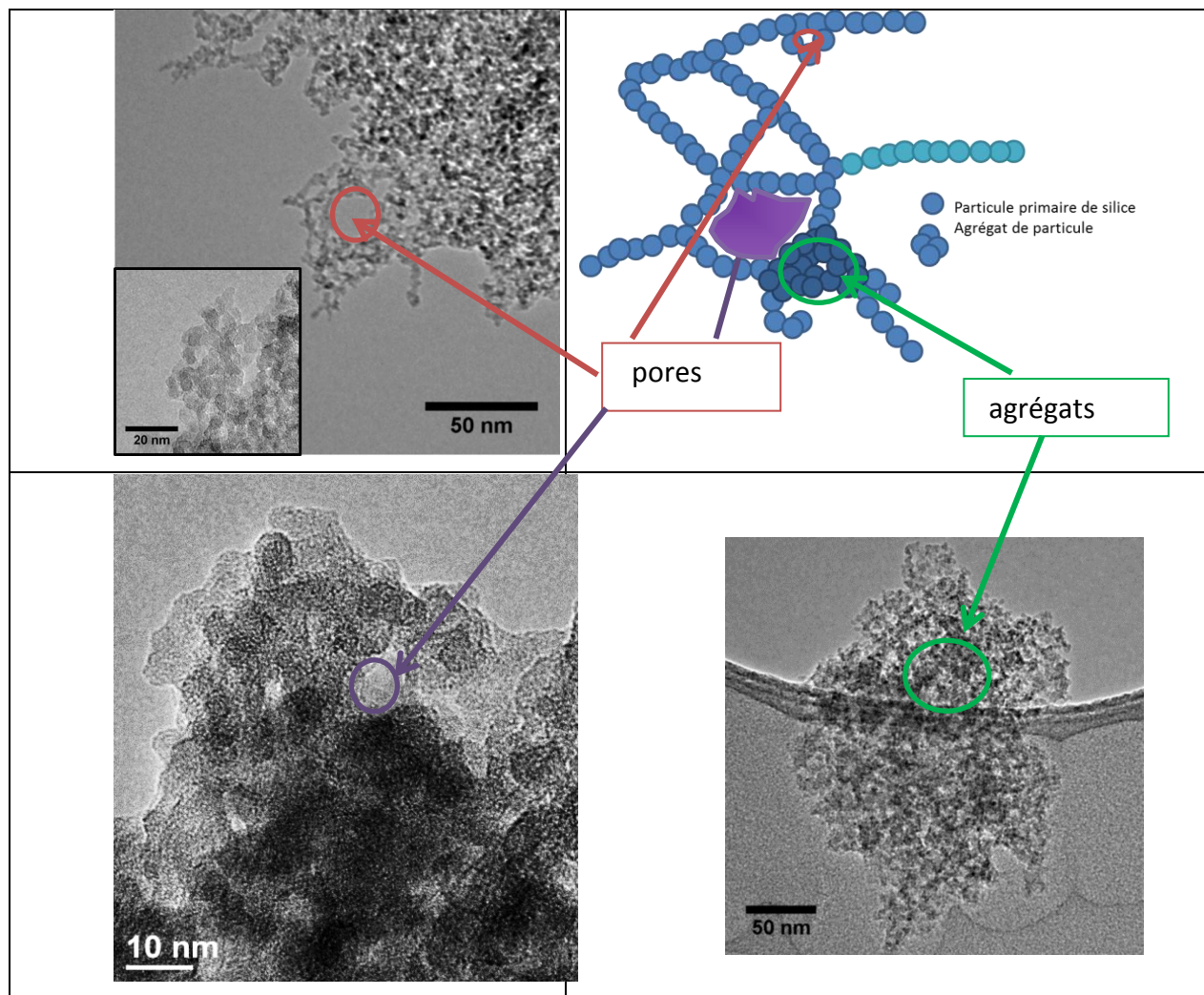


Figure 14 : micrographies MET d'un grain d'aérogel de silice et schéma du collier observé

En observant les plus petits agglomérats d'aérogels, on mesure des pores de l'ordre de 5 nm entre les particules de silice. Les particules de silices sont organisées en collier, comme un chapelet qui serait enroulé sur lui-même, avec des extrémités libres (Figure 14), comme cela a été montré dans la littérature.

## II.2 Porosité intra granulaire et tortuosité. Modèle 3D

En 2D, les particules et pores observables sont les parties les plus minces, il est nécessaire d'avoir des données 3D pour caractériser un échantillon représentatif du matériau dans son ensemble. Pour mémoire, le protocole utilisé ici est présenté en détail dans le chapitre II.

Les séries tiltées ont certes été enregistrées, en utilisant le mode « Low dose » pour ne pas dégrader l'échantillon. Le risque est toutefois d'obtenir un rapport signal/bruit plutôt faible. L'analyse du volume reconstruit confirme cependant que le signal est suffisant pour faire l'analyse des sections à différentes profondeurs de l'échantillon. La Figure 15 montre deux exemples de coupes transverses selon les axes XY et XZ utilisées pour reconstruire le volume de l'échantillon et la qualité de contraste associée.



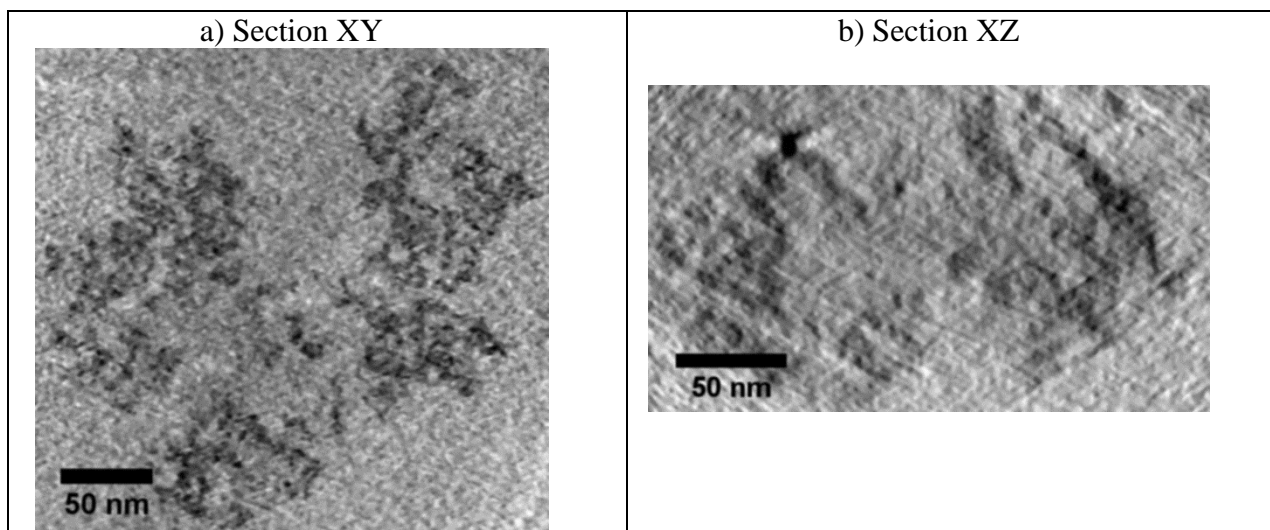


Figure 15 : Sections transverses dans les plans XY et XZ extraites des séries d'images

Grace aux traitements d'images, à la segmentation et à des outils de visualisation, un modèle 3D est reconstruit et présenté sur la Figure 16. Ce rendu 3D est associé à une étude quantitative.

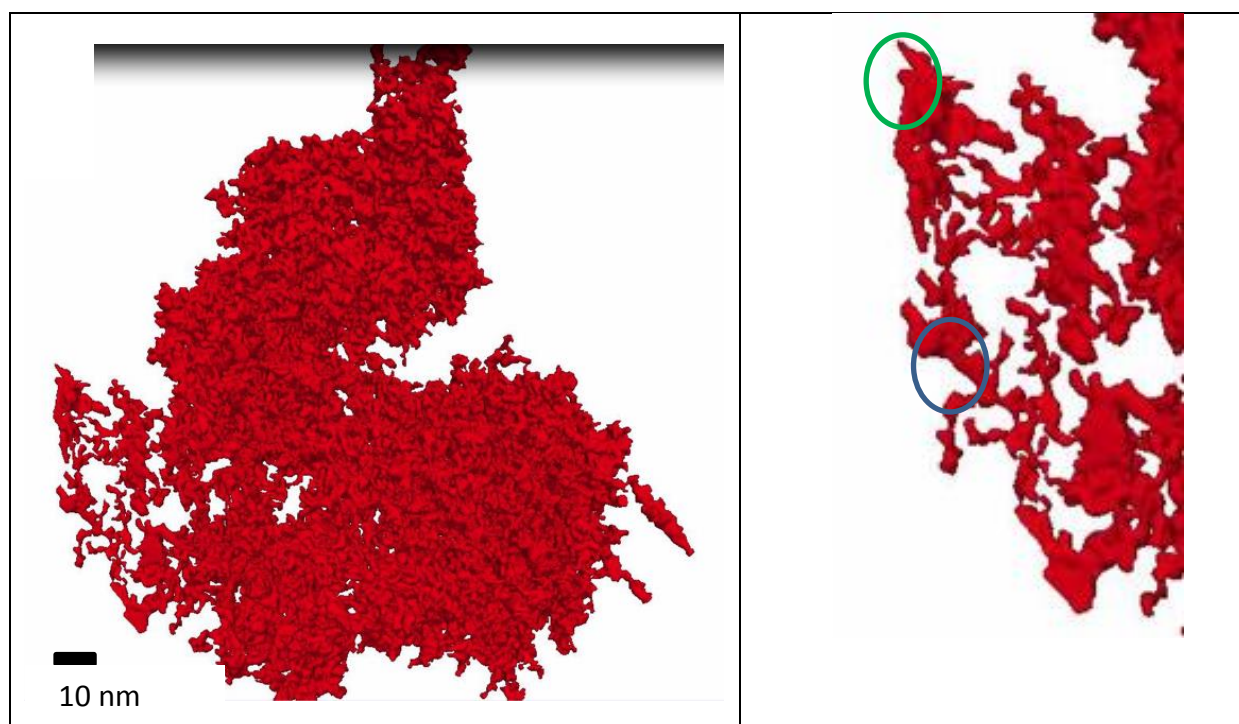


Figure 16 : Modèle 3D d'un grain d'aérogel de silice et zoom sur la structure.

Grâce au modèle 3D, on peut observer et quantifier un grain d'aérogel. Sur le zoom du grain présentée en Figure 16 on voit les agrégats de particules de silice former des colliers plus ou moins repliés sur eux-mêmes comme cela a été représenté par un schéma dans le chapitre précédent. Certaines particules se touchent une à une, par exemple dans le cercle bleu sur l'image, tandis que d'autres forment des agrégats plus importants, comme dans le cercle vert.

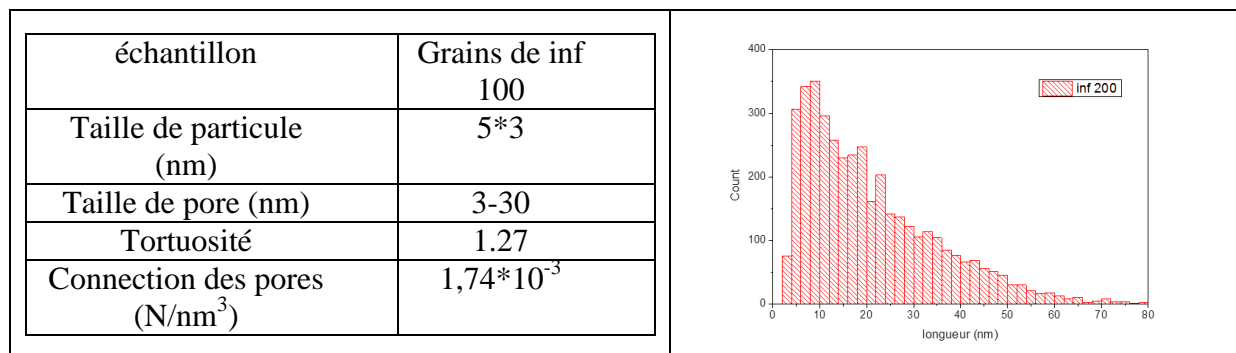


Figure 17 : distribution de la longueur des pores et tailles de particules de silice, de pores, tortuosité.

Les paramètres (Figure 17) extraits montrent des particules de silice entre 3 et 5 nm et des pores à l'intérieur d'un grain qui mesurent de 3 à 30 nm. Le diamètre des pores est centré sur 10nm (Figure 17).

Grace aux traitements d'images réalisés avec le logiciel Chimera, le réseau poreux d'un grain d'aérogel inf 100 peut également être caractérisé. Nous obtenons donc une distribution en taille de pores à l'intérieur d'un seul grain. Chimera permet de visualiser uniquement les porosités et leur connectivité en trois dimensions (Figure 18). A la différence de la figure précédente où l'on visualisait le squelette de silice, on a représenté ici le centre de chaque pore et les chemins entre les pores.

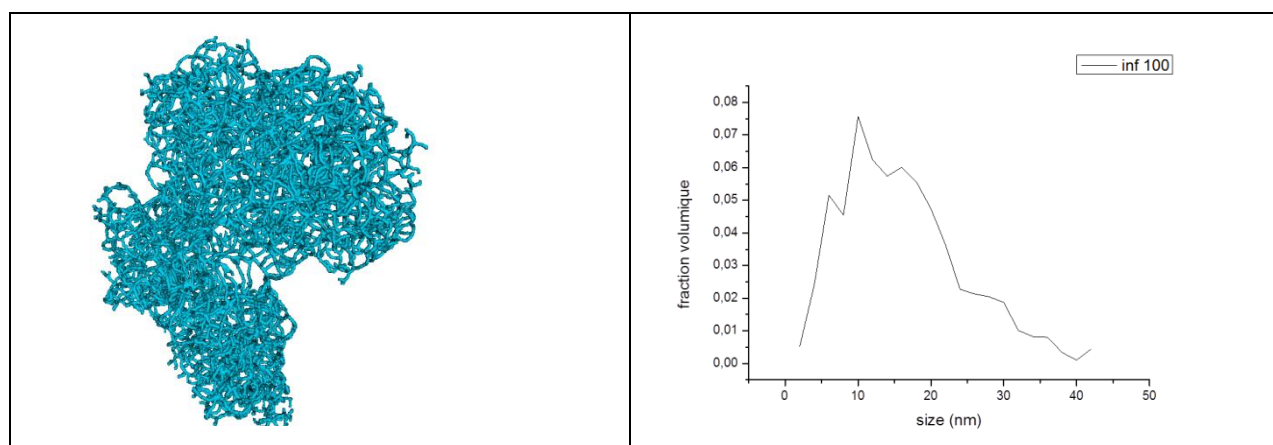


Figure 18 : caractérisation du réseau poreux en 3D, modèle du squelette des pores et distribution en taille de pores dans l'aérogel

### III. Conclusion

L'adaptation des techniques classiques comme l'adsorption/désorption d'azote avec les traitements des isothermes par BET et BJH nous a permis de mettre en évidence les surfaces spécifiques des différentes granulométries étudiées. Les surfaces spécifiques mesurées sont élevées, dans la gamme [800-1000 m<sup>2</sup>/g] et ne dépendent pas de la granulométrie.

Les volumes poreux des grains d'aérogel ont été caractérisés par trois techniques mesurant chacune un pourcentage différent de l'échantillon. L'adsorption/désorption d'azote donne des volumes de pores, pour des pores inférieurs à 30 nm, compris entre 2 et 3 cm<sup>3</sup>/g. En revanche la porosimétrie au mercure permet de mesurer des volumes poreux plus importants entre 6 et 7 cm<sup>3</sup>/g pour des pores allant jusqu'à 3 nm. La microscopie électronique en transmission en mode tomographique donne une approximation du volume poreux d'un grain unique d'aérogel en mesurant les pores de la gamme [3-30 nm]. Chaque technique développée dans ce chapitre permet de mesurer un domaine poreux différent de l'échantillon, ce qui explique pourquoi ces techniques sont complémentaires.

L'imagerie MET permet de dissocier les volumes poreux inter-particules de silice (10 nm), des volumes poreux des agrégats [50 nm] et d'identifier la taille des agrégats, mais aussi leur morphologie (linéaire ou sphérique). L'imagerie indique de manière inattendue que les particules secondaires ne sont pas parfaitement sphériques mais plutôt en forme de 'haricot'. L'imagerie informe sur la tortuosité des réseaux de vides et de particules interpénétrés qui est extrêmement faible (1,3).

Les essais au porosimètre mercure ne permettent pas de mesure par intrusion mais au contraire des mesures par compression isostatique du squelette. Dès lors, une analyse des compressibilités K en fonction de la pression est possible. Les résultats sont rapprochés de la littérature sous la forme de graphe module de Young en fonction de la densité. Le comportement mécanique des granulaires est distinct du comportement mécanique des aérogels monolithes, avec en particulier des modules de Young améliorés après 'compression des grains de 1 à 10 MPa' et des translucidités optimisées. Ce paramètre sera intégré dans les études de faisabilité et d'élaboration de composite.

Le couplage des trois techniques présentées dans ce chapitre permet une description complète du réseau poreux de silice. Taille de particules, d'agrégats ou d'agglomérats sont définies de même que le volume poreux. Ces informations sont primordiales autant dans le développement des grains d'aérogel au laboratoire que dans l'industrie pour vérifier la bonne qualité des matières premières des composites.



## IV. Références

1. Florence Despetis, et al., *Three-dimensional reconstruction of aerogels from TEM images*. non crystalline solids, 2012. **358**(9): p. 1180-1184.
2. Jue Wang, et al., *Cluster structure of silica aerogel investigated by laser ablation*. nanostructured materials, 1998. **10**(6): p. 909-916.
3. P.A. Midgley and M. Weyland, *3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography*. Ultramicroscopy, 2003. **96**(3-4): p. 413-431.
4. Calas Sylvie and S. Robert, *Surface et porosité dans les aérogels de silice: étude structurale et texturale*. 1997: montpellier. p. 260.
5. C. Barbier, et al., *New laws for the tension/compression properties of Voronoi closed-cell polymer foams in relation to their microstructure*. european journal of mechanics, 2014. **45**(A/solids): p. 110-122.
6. BISSON Antoine, et al., *Procédés d'élaboration de xérogels de silice hydrophobes*, A.e. PCAS, Editor. 2004: france.
7. T.Woignier and J.Phalippou, *skeletal density of silica aerogels*. non crystalline solids, 1987. **93**: p. 17-21.
8. M. Michelin-Jamois, et al., *Intrusion of liquid electrolytes inside hydrophobic MOF's: contribution of the osmotic pressure*. physics. Chem., 2014.
9. Lucile Lallemand , et al., *Transparent polycrystalline alumina obtained by SPS: Green bodies processing effect*. european ceramic society, 2012. **32**: p. 2909-2915.
10. George W. Scherer , et al., *Compression of aerogels*. Non-crystalline solids, 1995. **186**: p. 316-320.

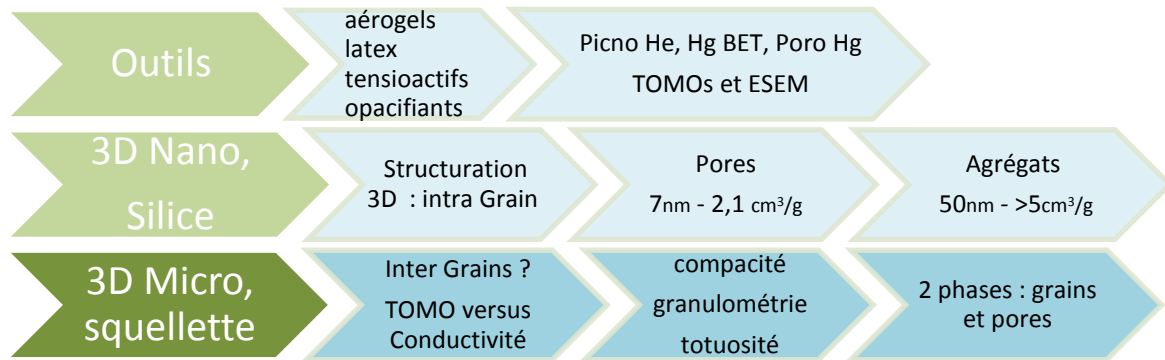
## Chapitre IV : Relation microstructure de l'empilement / Conductivité

---

## Contenu

I.	Matériaux et techniques .....	115
I.1	Matériaux étudiés.....	115
I.2	Tomographie aux rayons X, rappel du protocole.....	115
I.2.1	Acquisition des images .....	115
I.2.2	Volumes étudiés .....	116
II.	Traitement et analyse des images .....	116
II.1	Traitement des images .....	116
II.1.1	Les tomogrammes .....	116
II.1.2	Quantification de la précision sur la fraction volumique en grains.....	117
II.2	Empilements monomodaux .....	118
II.2.1	Analyse des tomogrammes .....	118
II.2.2	Fraction volumique.....	121
II.2.3	Granulométrie .....	122
II.2.4	Tortuosité.....	123
II.3	Empilement bimodal .....	124
II.3.1	Analyse des tomogrammes .....	124
II.3.2	Granulométrie .....	126
II.3.3	Tortuosité.....	127
II.4	Synthèse des microstructures les plus compactes .....	127
II.5	Opacifiants en position intra granulaire.....	128
II.5.1	Analyse des tomogrammes .....	128
II.5.2	Distribution en taille des particules de SiC.....	129
II.6	Résumé des résultats.....	130
III.	Lien empilement granulaire – conductivité thermique.....	130
IV.	Utilisation de modèles d'homogénéisation.....	132
V.	Conclusion .....	135
VI.	REFERENCES.....	136

# Relation microstructure de empilement non lianté / conductivité



Nous avons acquis des mesures précises sur les volumes poreux, et la morphologie des pores et des particules INTRA-grains d'aérogel dans le chapitre précédent. Nous avons développé une analyse MET qui nous renseigne sur la structuration en particules, agrégats, agglomérats. En parallèle un essai par compression isostatique au mercure nous indique comment ces microstructures évoluent sous des sollicitations mécaniques et quantifie la masse volumique du grain seul.

Puisque l'INTRA-grain est maintenant caractérisé, nous focalisons ce chapitre sur les empilements de grains. Nous nous appuierons essentiellement sur la tomographie X, pour qualifier les porosités inter granulaires et étudier le squelette solide formé par l'empilement de grains.

Dans un premier temps, il est important de vérifier si notre empilement granulaire expérimental est bien conforme au théorique (somme des empilements pondérés par les fractions volumiques). C'est un préalable pour aller vers des optimisations utilisant des modèles d'empilement polydisperse. Pour mémoire, la granulométrie laser n'est pas adaptée à ce genre de matériau car elle fracture les aérogels.

Comme cela a été présenté dans la partie bibliographie, la conductivité thermique de l'air statique sec (25 mW/(m.K)) est bien supérieure à la conductivité thermique dans le grain d'aérogel de silice (<15 mW/(m.K)). Donc dans un volume donné de composite, plus la compacité en grain d'aérogel est importante (porosité inter granulaire faible), plus la conductivité thermique ( $\lambda$ ) équivalente va diminuer. Afin d'optimiser le composite final, il est donc essentiel de connaître et contrôler la compacité en grains [1]. Tous nos résultats sont présentés en compacité, pour éviter les confusions possibles entre porosité INTER et INTRA granulaire, et faciliter les comparaisons entre différentes synthèses d'aérogels.

De plus la morphologie de la porosité inter granulaire joue un rôle important dans la conduction gazeuse d'un empilement. Ceci implique de savoir observer finement en 3D ces matériaux polydisperses peu denses, dont les propriétés mécaniques sont mineures.

Une méthode de choix pour parvenir à ces objectifs avec un nombre acceptable d'acquisitions est la tomographie aux rayons X. Cette méthode ne demande pas de préparation spécifique de l'échantillon, elle est disponible localement à MATEIS et à l'ESRF. Elle a démontré sa pertinence sur des composites polymère/silice. Dans notre cas, la tomographie X amènera après un traitement d'images, des mesures de compacité, des distributions en tailles de pores et de grains, une estimation des tortuosités des réseaux poreux et granulaires. Les éléments qualitatifs et quantitatifs seront enfin mis en relation avec les propriétés et performances thermiques des matériaux composites granulaires.

## I. Matériaux et techniques

### I.1 Matériaux étudiés

Nous retrouvons nos matériaux de référence, et l'aérogel opacifié dans cette partie de l'étude. Cinq empilements représentatifs sont préparés, les caractéristiques microstructurales sont déterminées et les propriétés thermiques mesurées sur un même échantillon.

### I.2 Tomographie aux rayons X, rappel du protocole

#### I.2.1 Acquisition des images

Lors de la préparation de l'échantillon pour une acquisition en tomographie X, une densité tassée est réalisée pour les tomographies de gros volumes dans les flacons polymères. Les petits volumes sont prélevés par carottage, leur empilement est lâche. Le matériau ainsi conditionné est centré et collé sur le plateau d'acquisition dans son contenant. Le matériau est scanné en tomographie X, puis les volumes sont reconstruits, traités et analysés en excluant les bords du volume acquis. Le tomographe VTomeX du laboratoire Mateis a été utilisé avec l'aide de Jérôme Adrien, ingénieur en charge de l'appareil.

Lorsque des mélanges bimodaux sont observés, le mélange des grains est homogénéisé dans un récipient de 5 l et passé au Turbulat pendant 15 minutes. Le protocole standard est ensuite appliqué.

Les résolutions utilisées sont optimisées pour que le volume observé et le nombre de grains soient représentatifs, mais aussi pour que la définition des contacts entre grains soit possible.

## I.2.2 Volumes étudiés

Nous avons regroupé les caractéristiques des volumes étudiés dans ce chapitre dans le Tableau 1.

Matériau	Résolution (μm)	Volume étudié (μm)	Nombre de grains dans le volume	Reconstruction	Empilement
10-12	4,3	4300 x 4300 x 4300	>40	Absorption	Monomodal
3-5	4,3	4300 x 4300 x 4300	> 1 000	Absorption	
Inf100	3	3000 x 3000 x 3000	>110 000	Phase	
60 – 40 10-12+3-5	3	3000 000 x 3000	>500	Phase	Bimodal
60 – 40 10-12+Inf100	3	3000 x 3000 x 3000	>20 000	Phase	
10 -12 Sic	2,2	2200 x 2200 x 2200	>10	Absorption	Monomodal
3-5 Sic	2,2	2200 x 2200 x 2200	>40 000	Absorption	Opacifiés

Tableau 1: caractéristiques des acquisitions en tomographie X

## II. Traitement et analyse des images

Les images 3D obtenues sur ces échantillons non liantés permettent d'étudier de manière qualitative la typologie des grains et de l'empilement. Des traitements numériques amènent, ensuite, une caractérisation quantitative fine : par analyse d'image 3D, il est possible de mesurer la distribution en taille des grains. Les résultats sont présentés dans les sections suivantes par ordre d'intérêt croissant : monomodal, bimodal, opacifié.

### II.1 Traitement des images

#### II.1.1 Les tomogrammes

Le traitement d'images 3D réalisé après les reconstructions des volumes des différents échantillons est effectué avec le logiciel ImageJ [2]. Les images brutes étant bruitées (voir Figure 1a), elles sont tout d'abord améliorées avec un filtre médian (voir Figure 1b). La segmentation de l'image permet ensuite de séparer les voxels en deux familles : les voxels noirs (NG=[0-seuil]) sont associés à des pores contenant de l'air statique et les voxels blancs (NG=[seuil-255]) sont associés à de l'aérogel de silice. L'histogramme en niveau de gris obtenu (Figure 2) montre que les deux pics correspondants à l'air et à l'aérogel sont assez bien séparés, ce qui rend la segmentation manuelle assez facile.

Cette séparation s'effectue dans notre cas par seuillage sur les niveaux de gris en spécifiant manuellement la valeur du seuil. Après cette opération, quelques voxels blancs sont encore inclus dans les particules d'aérogels (voir Figure 1c). Ces trous sont remplis numériquement par une opération de morphologie mathématique (fonction « binary > fill holes » dans imagej). Le travail de Wang [3] démontre que les fractions volumiques calculées sur des matériaux granulaires sont pertinentes dès des tailles d'image de 512\*512 pixels et 300 μm de résolution. Dans ce travail, nos

volumes de tomographie sont plus étendus et à plus faible résolution, ce qui va dans le sens de la sécurité.

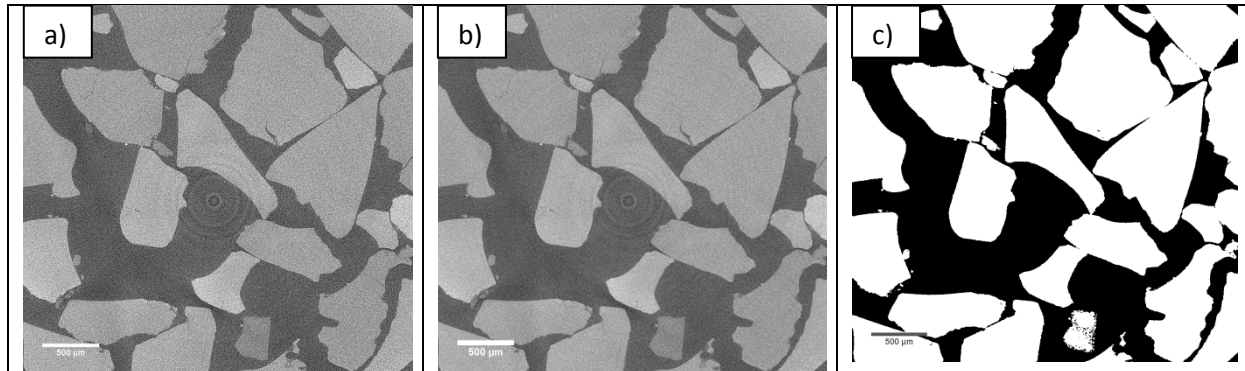


Figure 1 : Echantillon : 10-12. Coupe tomographique X a) niveaux de gris brut, b) niveaux de gris filtrés médian 3D, c) binarisée

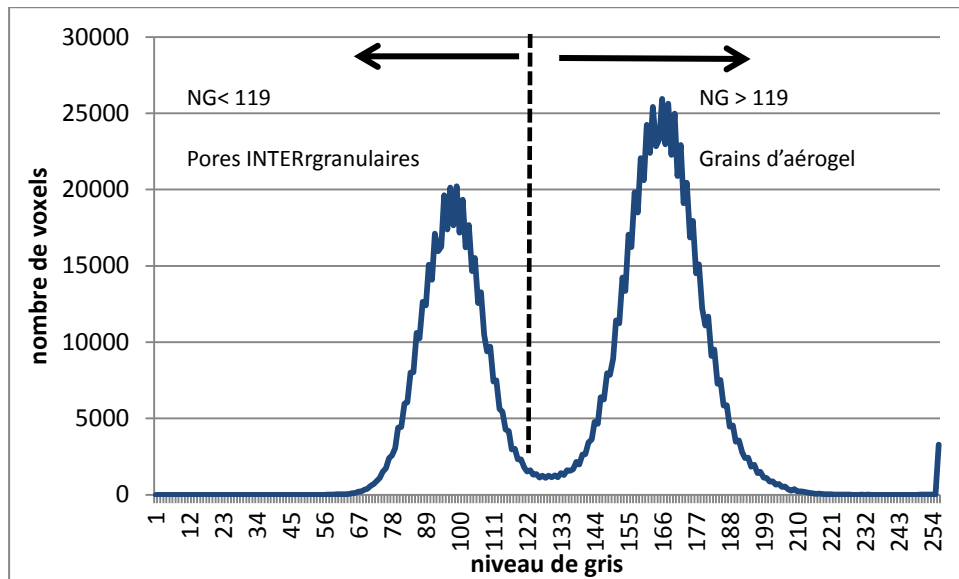


Figure 2 : histogramme en niveaux de gris sur le 10-12

Toutefois, certains matériaux présentent des grains d'aérogel incluant des gradients de densité, ce qui peut induire une superposition partielle des deux pics et compliquer la segmentation des volumes.

### II.1.2 Quantification de la précision sur la fraction volumique en grains

Nous avons essayé d'estimer la précision associée à la détermination de la fraction volumique en grains, en prenant à titre d'exemple l'aérogel 10-12. Pour cela, nous avons fait varier la valeur du seuil entre 104 et 134 avec un pas de 5. Cet intervalle est centré sur la valeur initialement retenue : 119 (Figure 2).

La Figure 3 représente l'évolution des fractions volumiques en fonction de la valeur seuil. Ce graphique confirme que la fraction volumique est stable et vaut 0,61 sur l'intervalle [119-124]. A

l'extérieur de cet intervalle, elle évolue de 3 %, pour 5 niveau de gris. Cette erreur sera systématiquement représentée sur les graphiques conductivité / compacité.

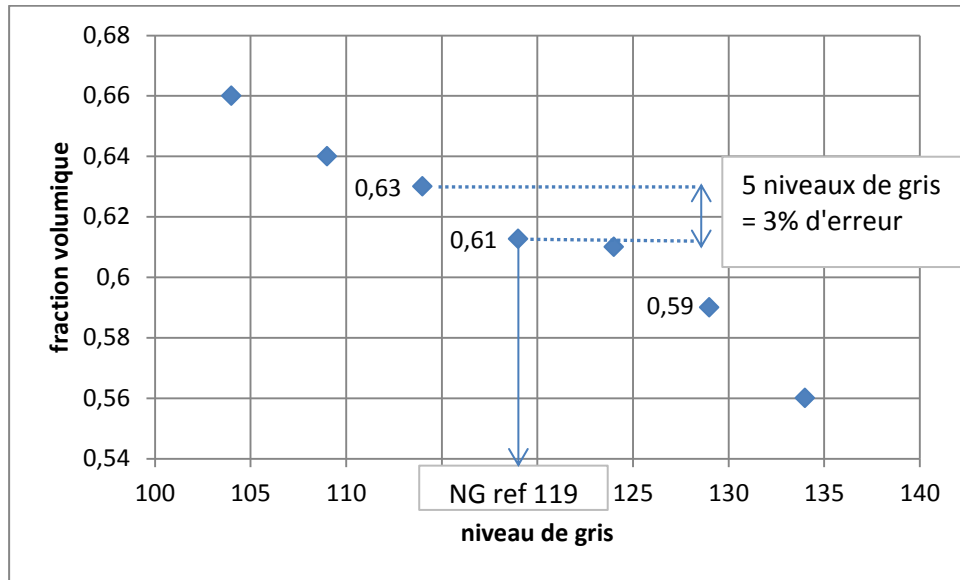


Figure 3 : fraction volumique de grains mesurée en fonction du seuil en niveau de gris sur un échantillon de grains 10-12.

## II.2 Empilements monomodaux

Dans un premier temps, nous avons concentré notre étude sur les empilements monomodaux.

### II.2.1 Analyse des tomogrammes

#### II.2.1.1 Images en niveau de gris et images binaires

La Figure 4 présente une coupe type avant et après traitement pour nos trois empilements granulaires monomodaux. Les volumes seront toujours présentés dans des tableaux par granulométries décroissantes 10-12 ; 3-5 ; inf100 sur chaque ligne, puis image brute à gauche et segmentée à droite (aérogel en blanc, et pores en noir).

Les grains de l'empilement 10-12 et 3-5 ont une morphologie polyédrique (Figure 4a et b). Le tomogramme en niveau de gris (sur la figure 2) montre des gros grains aux angles arrondis de 300-500  $\mu\text{m}$  et des plus petits effilés aux angles pointus de 100  $\mu\text{m}$ .

A une résolution de 4,3  $\mu\text{m}$  pour 10-12 et 3-5 et 3  $\mu\text{m}$  pour inf100, les grains d'aérogels ne sont pas uniformes en niveau de gris les uns par rapport aux autres, et parfois à l'intérieur d'un grain. Ceci est symptomatique d'une différence d'absorption X. Deux hypothèses peuvent l'expliquer : (i) une hétérogénéité de l'hydrophobisation qui provoquerait un effondrement localisé du réseau lors du séchage, (ii) un gradient de séchage imposant des concentrations de contraintes capillaires et donc de densification du réseau.



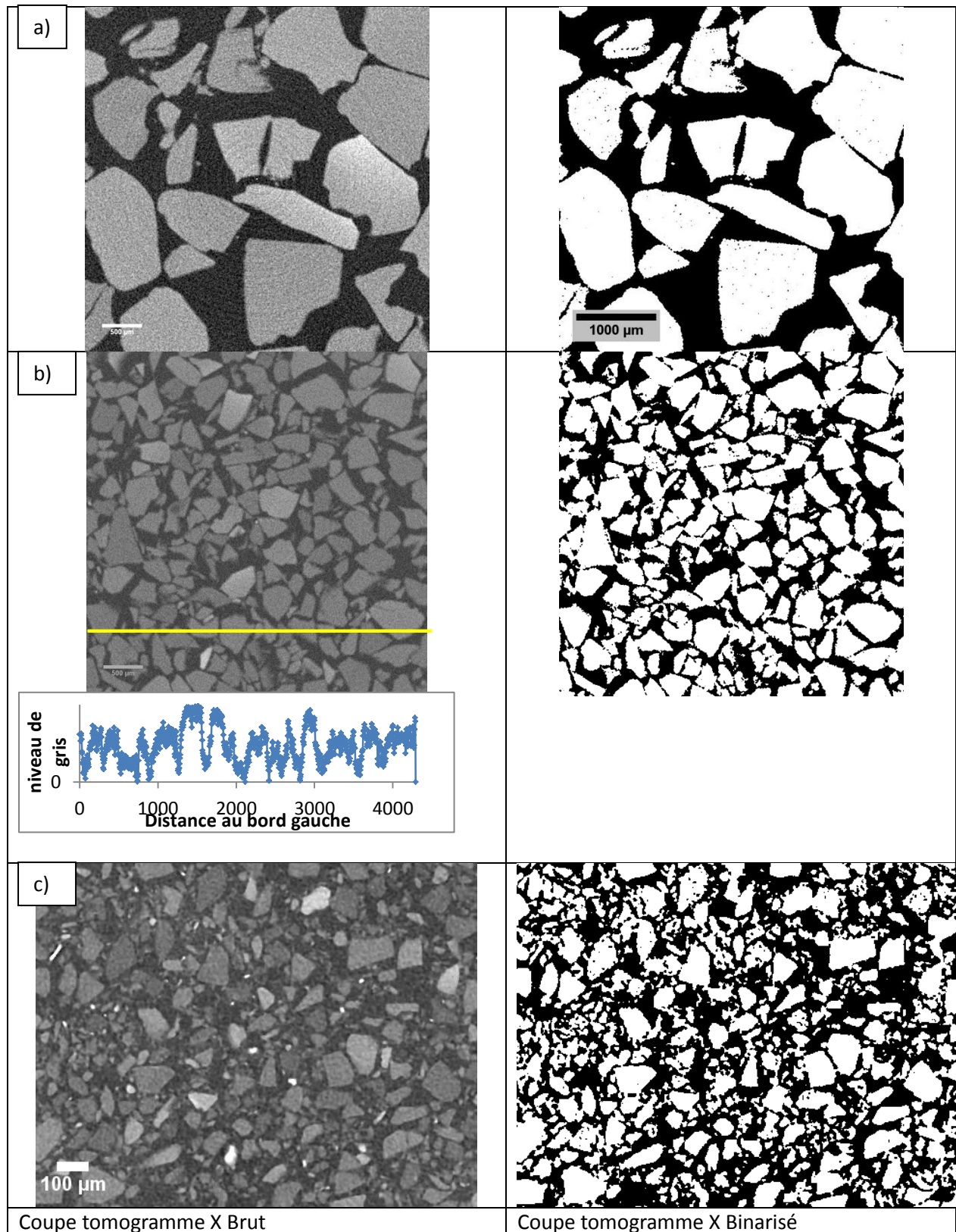


Figure 4 : coupe tomogramme X des empilements : a – 10-12 résolution 4,3  $\mu\text{m}$ , b – 3-5 résolution 4,3  $\mu\text{m}$ , le profil en niveaux de gris est tracé en jaune sur l'image, c – inf100 résolution 3  $\mu\text{m}$ . A gauche : les images en niveaux de gris et à droite après binarisation.

### II.2.1.2 Caractérisation des volumes

Les **images 3D** (voir Figure 5) confirment la ponctualité des contacts et montre un réseau poreux peu tortueux. Celui-ci pourrait être architecturé en intégrant une seconde famille de grains, dans les pores délimités par des assemblages de 5/6 grains.

L'analyse qualitative des images des empilements de grains de 3-5, 10 12 et inf100 montre l'absence d'orientation préférentielle des grains, d'effet d'arche ou de défaut d'empilement.

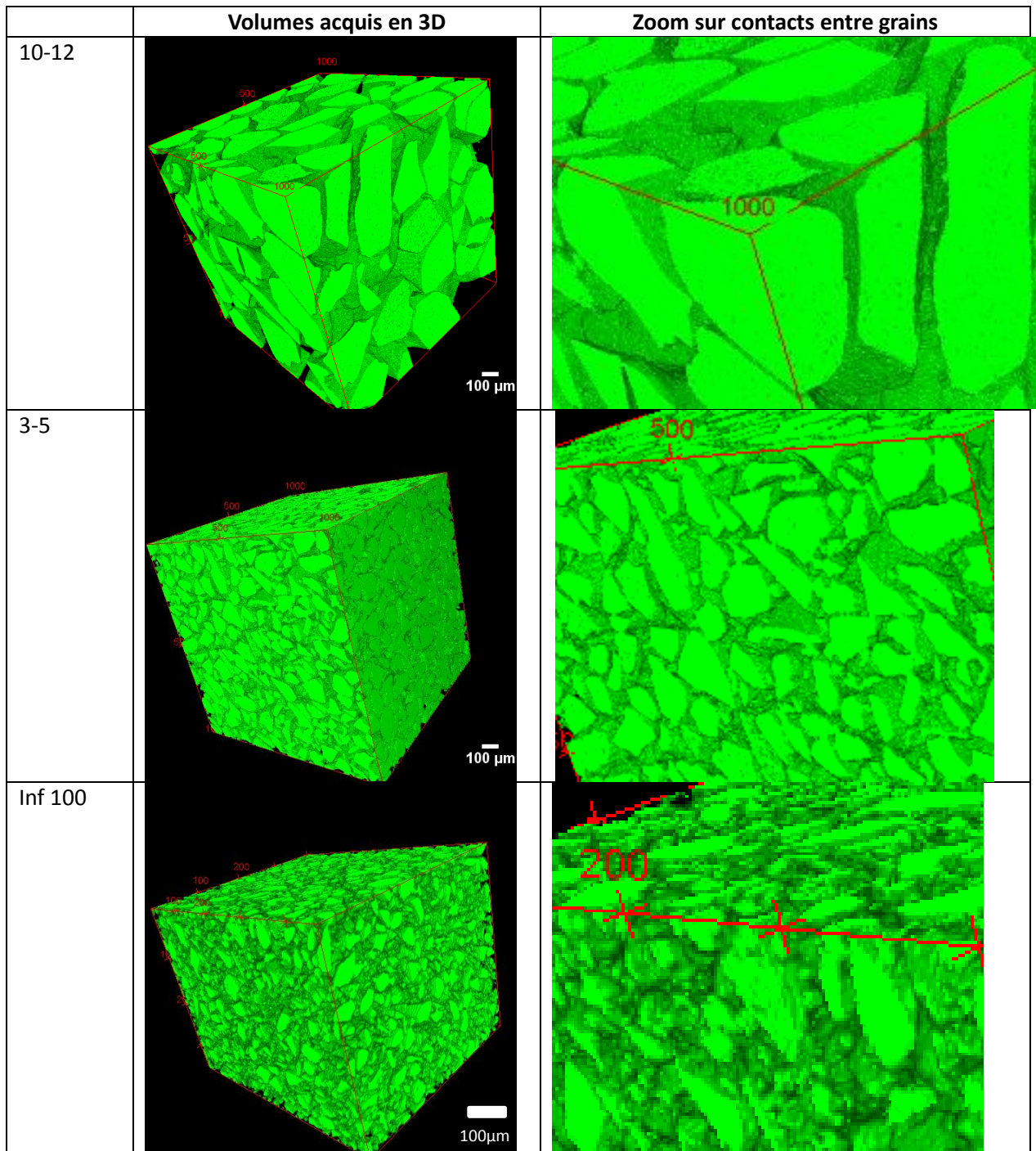


Figure 5: reconstructions en 3D des mélanges monomodaux. a) 10-12, b) 3-5, c) inf100

## II.2.2 Fraction volumique

### II.2.2.1 Profils de densités dans les coupes tomographiques

Afin de mesurer la proportion de grains dans l'empilement, une mesure de fraction volumique est effectuée sur chaque coupe tomographique. La Figure 6 montre un exemple d'image XY, qui conduit à un point sur le profil suivant Z (graphe de droite). Cette mesure est effectuée à l'identique sur les coupes XZ et YZ. La Figure 6 montre que les profils de densité ont la même courbe enveloppe dans les 3 directions. La valeur moyenne de ces profils est identique, elle donne directement une mesure de la compacité en grains.

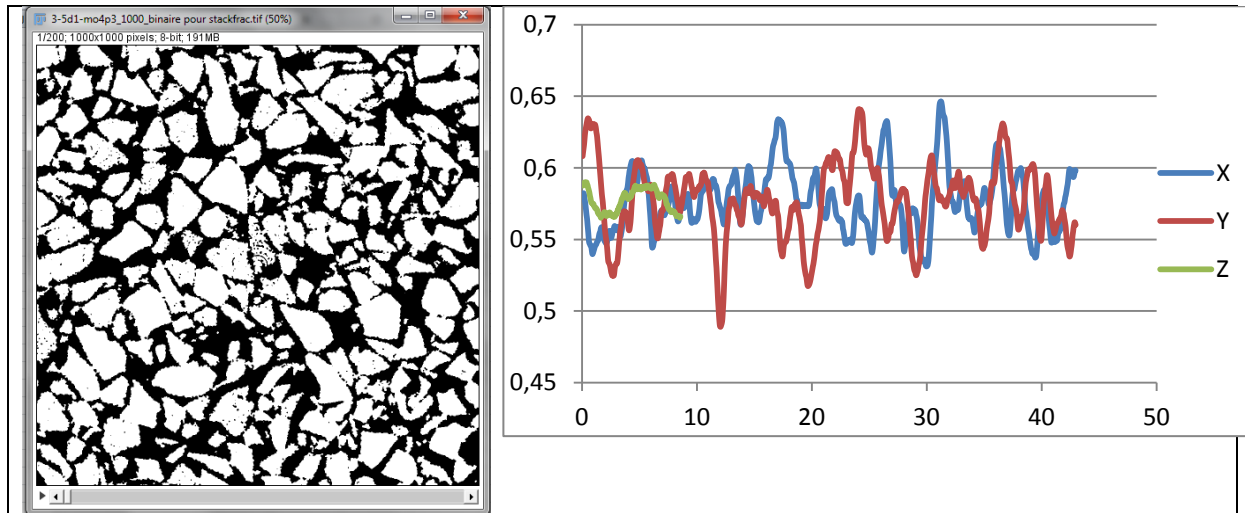


Figure 6 : une coupe tomographique, Image binaire → fraction volumique sur la granulométrie 10-12

### II.2.2.2 Compacités volumiques

Le Tableau 2 regroupe les valeurs de compacité ainsi mesurées sur tous nos matériaux.

Echantillon	$\rho_{NF} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$\rho_s \text{ (kg/m}^3\text{)}$	Compacité en grain (tomo X)
10-12	104,5	179,6	0,620
3-5	105,6	188,1	0,577
Inf100	108,0	NA	0,474

Tableau 2 : compacités mesurées sur les trois échantillons.

La compacité en grain la plus élevée (0.62) est mesurée pour les 10-12, elle diminue sensiblement en fonction du grade d'aérogel. La valeur faible pour les inf100, 0,474 peut s'expliquer par la résolution utilisée (3  $\mu\text{m}$ ), qui ne permet pas de mettre en évidence tous les grains.

Dans la littérature, Stroeven et al. [4] montrent que la densité d'un empilement non tassé augmente avec la sphéricité des grains. Les grains d'aérogels sont des polyèdres plutôt que des sphères ce qui explique la compacité faible de nos empilements, comme cela est illustré sur la Figure 7.

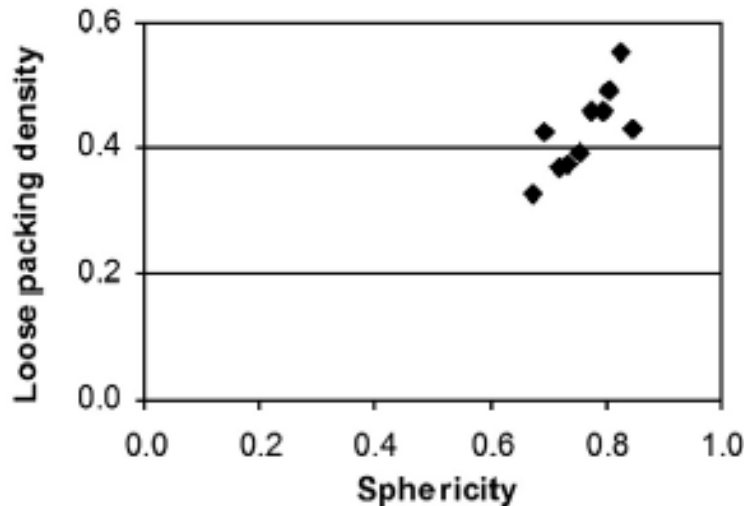


Figure 7 : densité en fonction de la sphéricité dans un empilement granulaire [5].

### II.2.3 Granulométrie

Après seuillage, les grains sont tous en contact c'est-à-dire qu'il existe une continuité de chemin en voxels blancs qui permet de passer d'un grain à ses voisins. Pour mesurer la taille des grains (la granulométrie de l'empilement), ceci pose un problème car les logiciels d'analyse d'image vont considérer qu'un seul objet interconnecté est présent dans tout l'empilement et que par conséquent, sa taille est égale à la dimension de l'image.

Il est toutefois possible de mesurer une granulométrie sur un objet connecté, en lui imposant des opérations d'érosion/dilatation avec un élément structurant de taille croissante. L'érosion d'une image avec un élément structurant de taille  $N$  fait disparaître toutes les régions de l'image présentant une épaisseur inférieure à  $2N$ . La fermeture de taille  $N$  fait réapparaître les zones érodées d'épaisseur supérieure à  $2N$ . Par différence entre les deux images avant et après cet enchaînement d'érosion/dilatation, on peut déterminer facilement la fraction de matière contenue dans des régions d'épaisseur  $2N$ . La mesure est ensuite répétée en augmentant  $N$  jusqu'à ce que les zones les plus épaisses soient érodées. La granulométrie obtenue dépend de la forme de l'élément structurant : cube, octaèdre ou sphère sont disponibles. Nous avons utilisé la sphère dans cette partie de l'étude.

La granulométrie sur phase percolante présente quelques limitations : elle ne rend pas compte de la géométrie exacte de l'objet, à savoir son allongement, sa sphéricité, etc.... Cette méthode doit être comprise comme permettant de mesurer la plus petite dimension d'un objet puisque c'est par cette plus petite dimension qu'il va disparaître par érosion. En revanche, elle permet une mesure rapide des tailles caractéristiques et des comparaisons relatives.

La Distribution en Taille de Grains (DTG courbe bleue) et la Distribution en Taille de Pores Inter granulaires (DTPi courbe rouge) sont représentées en Figure 8. A côté de la légende les diamètres médians pour les pores et les grains sont indiqués pour les trois grades d'aérogels. Les courbes granulométriques des grains 10-12 et 3-5 ont une forme similaire et ne sont pas complètement disjointes : elles comportent toutes les deux des grains de diamètres  $[50-200 \mu\text{m}]$ . Plus le grade d'aérogel est petit, plus le fuseau formé par les deux courbes caractéristiques (grain / pores) est étroit et confondu en pied de granulométrie.



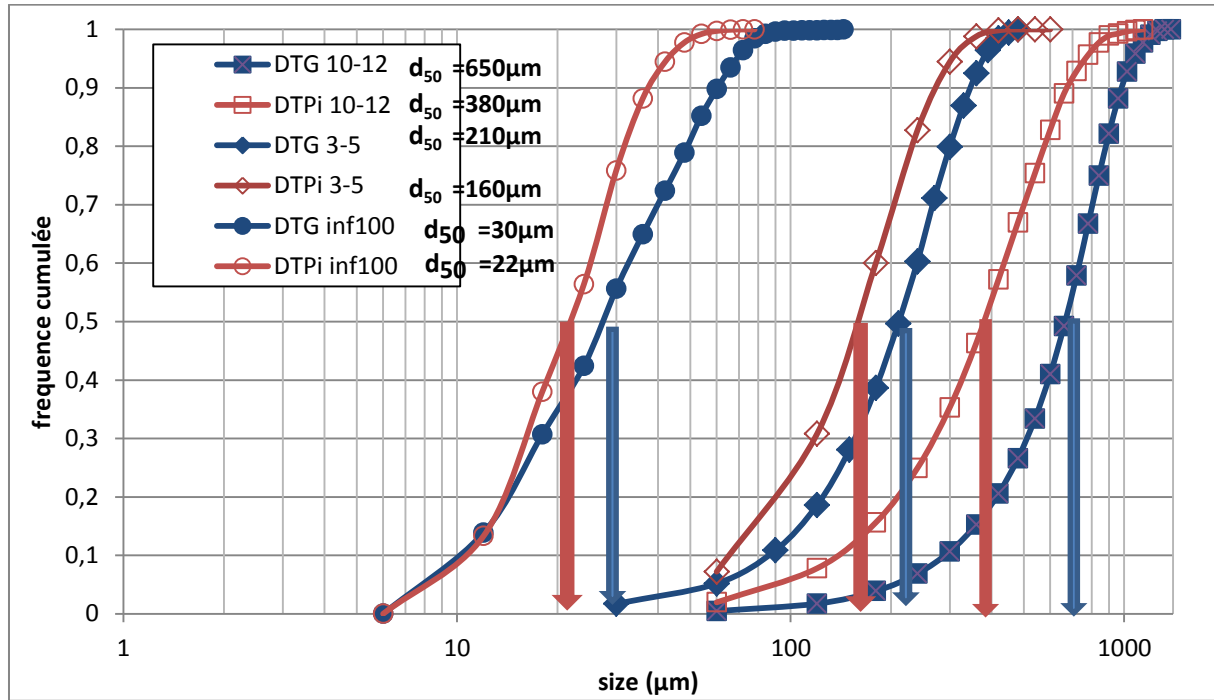


Figure 8 : Mesures de granulométries des différents grades, 10-12, 3-5, inf 100 .

Pour les grains 10-12, la DTG est centrée sur 650  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ), avec 10 % des grains en-dessous de 300  $\mu\text{m}$  ( $d_{10}$ ) et 10 % des grains au-dessus de 950  $\mu\text{m}$  ( $d_{90}$ ). La DTPI est centrée sur 380  $\mu\text{m}$ . Cet essai a été effectué sur un empilement de masse volumique apparente de 104,5  $\text{kg}/\text{m}^3$  avec des grains de masse volumique spécifique 179,6  $\text{kg}/\text{m}^3$  donnant une compacité de 0,620. Les mêmes mesures ont été réalisées sur les empilements de 3-5 et inf100 et sont résumées dans le Tableau 3.

Echantillon	$\rho_{\text{NF}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$\rho_s$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	D50 Grain $\mu\text{m}$	D10 Grain $\mu\text{m}$	D90 Grain $\mu\text{m}$	D50 INTER – Grain $\mu\text{m}$	Compacité en grain (tomo X)
10-12	104,5	179,6	650	300	950	380	0,620
3-5	105,6	188,1	210	90	350	160	0,577
Inf100	108,0	NA	30	12	60	22	0,474

Tableau 3 : tailles de grains, de pores inter granulaires et compacité

Ces courbes confirment que les grains inf100, permettent tout à fait de remplir les pores INTER granulaires inclus dans l'empilement 10-12.

## II.2.4 Tortuosité

La tortuosité est un paramètre permettant de rendre compte de la longueur du chemin parcourant une phase continue d'un bout à l'autre d'un volume. Elle est définie comme le rapport entre la distance parcourue dans une direction entre deux points de l'échantillon mais en restant à l'intérieur de la phase d'intérêt et la distance entre ces deux points en ligne droite. Par exemple dans notre cas, on mesure la distance parcourue dans la direction  $i$  entre le plan perpendiculaire à  $i$  au milieu de l'échantillon et les deux plans perpendiculaires à  $i$  aux deux bords. Pour mesurer cette distance, plusieurs méthodes sont envisageables. Nous effectuons dans notre cas une dilatation dans la phase blanche à partir du plan médian. Chaque nouveau voxel aggloméré au plan médian par

dilatation est colorié avec la valeur du nombre de cycle de dilatation en cours. Le biais de cette mesure est qu'elle est dépendante une fois encore de la forme de l'élément structurant (ES) utilisé pour la dilatation. Un ES en forme de cube surestime la distance mesurée alors qu'un ES en forme d'octaèdre la sous-estime. Pour pallier à cet inconvénient, la tortuosité est prise égale à la moyenne des deux mesures (cube et octaèdre).

La tortuosité [6] peut être donnée dans les trois directions dans la phase air ou pour la phase grains. Le Tableau 4 regroupe les mesures de tortuosité sur les trois échantillons pour les deux phases et en différenciant le nombre de voisins comptés. La moyenne des tortuosités dans les trois directions est donnée car nous avons détecté que les empilements sont isotropes de ce point de vue.

phase	air			grains		
Echantillon	10-12	3-5	Inf 100	10-12	3-5	Inf 100
Fraction vol	0,38	0,42	0,53	0,62	0,58	0,47
Tortuosité 6 voisins	1,22	1,20	1,14	1,33	1,20	1,27
Tortuosité 26 voisins	1,01	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00
Tortuosité moyenne	1,12	1,10	1,07	1,17	1,10	1,14

Tableau 4 : tortuosités des phases grains et des phases vides dans les échantillons

Ces tortuosités très faibles sont comprises entre 1.1 et 1.2, ce qui est assez classique des valeurs obtenues dans un empilement granulaire [7]. Les valeurs de tortuosité ne sont rigoureusement valables que si le volume étudié est supérieur à 20 fois le diamètre des pores moyens [8] ; cette condition n'est pas vérifiée pour les grains 10-12.

## II.3 Empilement bimodal

### II.3.1 Analyse des tomogrammes

Nous avons vu dans les analyses précédentes que la compacité des empilements sans liant ne dépassait pas 0,620. Celle-ci peut être augmentée en ajoutant une seconde granulométrie à notre empilement. Le composite de référence, est un empilement bimodal 60/40 en masse de grains 10-12 et inf100. Nous ajouterons à cette étude un mélange 60-40 composé de grains 10-12 et 3-5.

La Figure 9 présente les tomogrammes des mélanges bimodaux, avec sur la première ligne le '10-12+3-5', sur la seconde le composite de référence, sur la première colonne les coupes brutes, sur la seconde les coupes binarisées.

La procédure d'analyse des images est appliquée. De façon qualitative nous remarquons que le mélange '10-12+3-5' laisse apparaître plus de gros pores que le mélange '10-12+inf100'. Il semblerait que les deux granulométries ne soient pas assez différentes pour former un empilement compact. En d'autres termes les grains de taille 3-5 ne sont pas assez petits pour venir combler efficacement les espaces laissés libres dans l'empilement des grains 10-12. Les petits grains semblent attirés par les gros grains (Figure 9b) et plutôt agglutinés les uns autour des autres en laissant

apparaître des gros pores. Ce phénomène est sans doute dû à l'effet de charges électrostatiques présentes à la surface des grains, qui est plus important sur les petits grains et donc les empêche de « couler » au fond de l'échantillon. Ce type de microstructure pourrait détériorer la conductivité thermique par conduction gazeuse et par rayonnement. En appliquant une pression adéquate sur l'échantillon, le compactage pourrait être forcé.

Le mélange '10-12+inf100' atteint son objectif : les espaces inter grains 10-12 sont comblés par des grains inf100 ; des zones de macro-pores persistent. En appliquant une pression adéquate sur l'échantillon, le compactage pourrait être forcé.

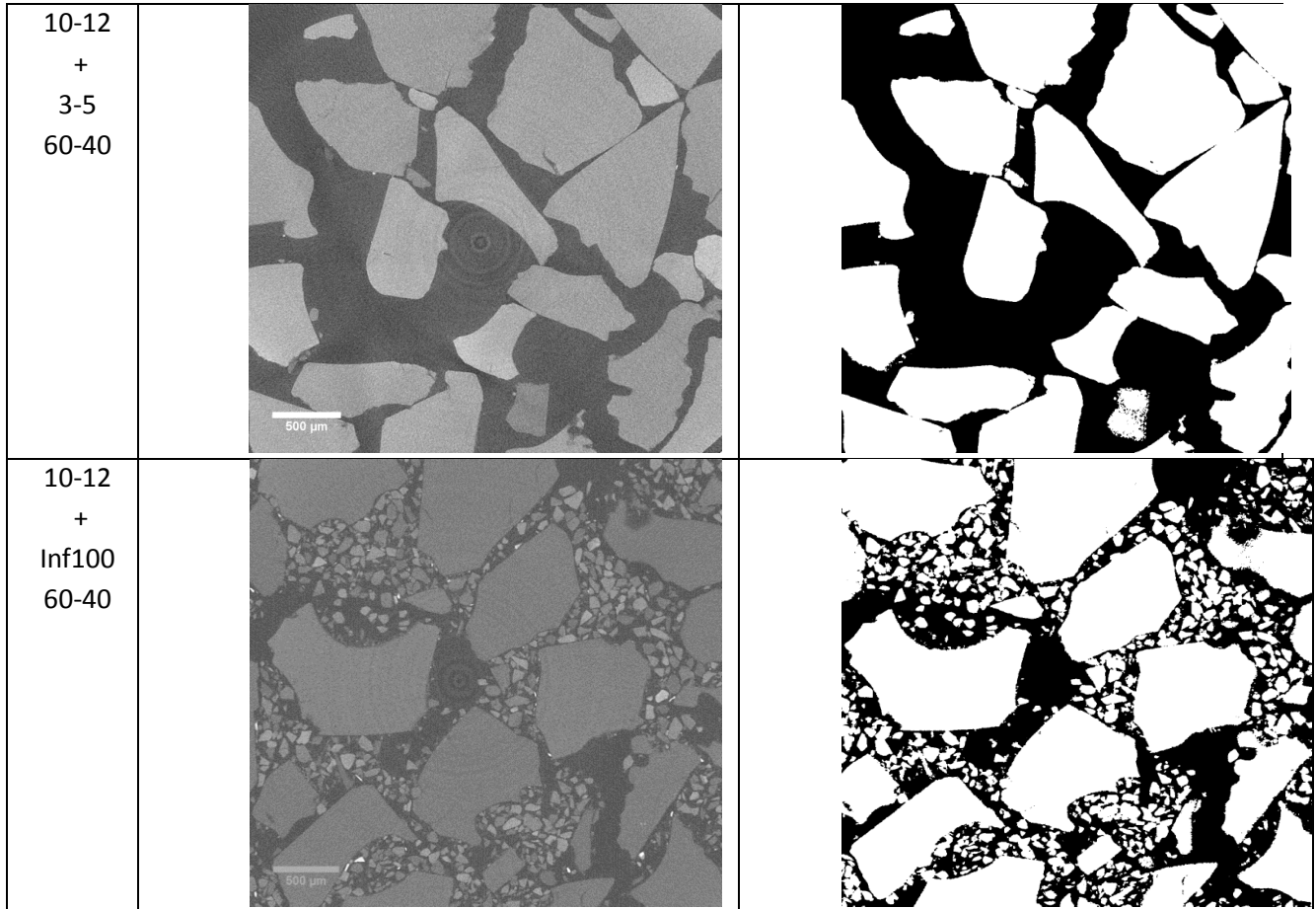


Figure 9 : tomogrammes des mélanges bimodaux a : mélange de grains 10-12 + 3-5, b : mélange de grains 10-12+inf100

La Figure 10 montre les reconstructions des volumes des mélanges bimodaux. Les grains d'aérogel de silice sont représentés en vert.

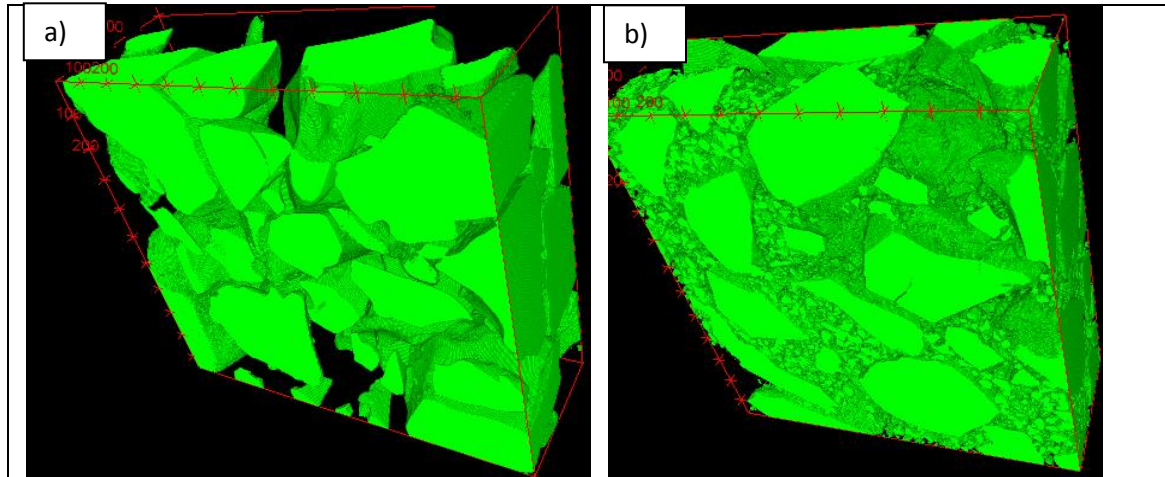


Figure 10 : reconstruction en 3D des mélanges bimodaux. a) mélange 10-12+3-5, b) mélange 10-12+inf100

Le Tableau 5 présente les paramètres mesurés sur les deux mélanges bimodaux. L'ajout d'une granulométrie de 3-5 à la granulométrie 10-12 détériore la compacité qualitativement (Figure 10a) et quantitativement (0,59 pour 0,62 sur l'empilement monomodal). A l'inverse, l'ajout de la plus petite granulométrie (inf100) améliore qualitativement (Figure 10b) et quantitativement dans de faibles proportions la compacité (de 0,62 à 0,65). Les mesures de conductivité confirmeront si le gain de compacité se traduit par la diminution effective de la conductivité.

Matériau	Résolution (μm)	Volume acquis tomo X (μm)	$\rho_{NF}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Compacité en grains (Tomo)
10-12 monomodal	4,3	4300 x 4300 x 4300	0,104	0,620 +/- 0,02
10-12 + 3-5	3	3000 x 3000 x 3000	NA	0,588 +/- 0,02
10-12 + inf 100	3	3000 x 3000 x 3000	0,112	0,654 +/- 0,03

Tableau 5 : densités et compacités mesurées sur les mélanges bimodaux

### II.3.2 Granulométrie

Par soucis de représentativité, les mesures de granulométrie des grains (Figure 11) ont été faites en deux fois sur le mélange 10-12 + inf100 :

- 1) l'image a été découpée en gardant seulement les endroits où il n'y a que des **petits grains** pour mesurer la granulométrie des plus petits grains ;
- 2) ensuite l'image de départ a été réduite en utilisant une réduction d'échelle par 0,1 pour faire la granulométrie sur les plus **gros grains**.

La Figure 11 présente les mesures de granulométrie faites sur le mélange 10-12 + inf100. Nous avons gardé les deux parties correspondant aux grains de inf100 (donc de taille forcément inférieure à 100 μm dans l'échantillon) et aux grains de 10-12 (qui sont plus gros mais certains peuvent avoir rejoint la petite granulométrie dans le mélange) introduits dans le mélange. La courbe de mélange est obtenue en respectant les proportions de 10-12 et inf100 introduites. Le décalage entre les courbes des matières premières et les courbes du mélange massique 60-40, montrent que les gros grains se fracturent et forment in situ une granulométrie intermédiaire.



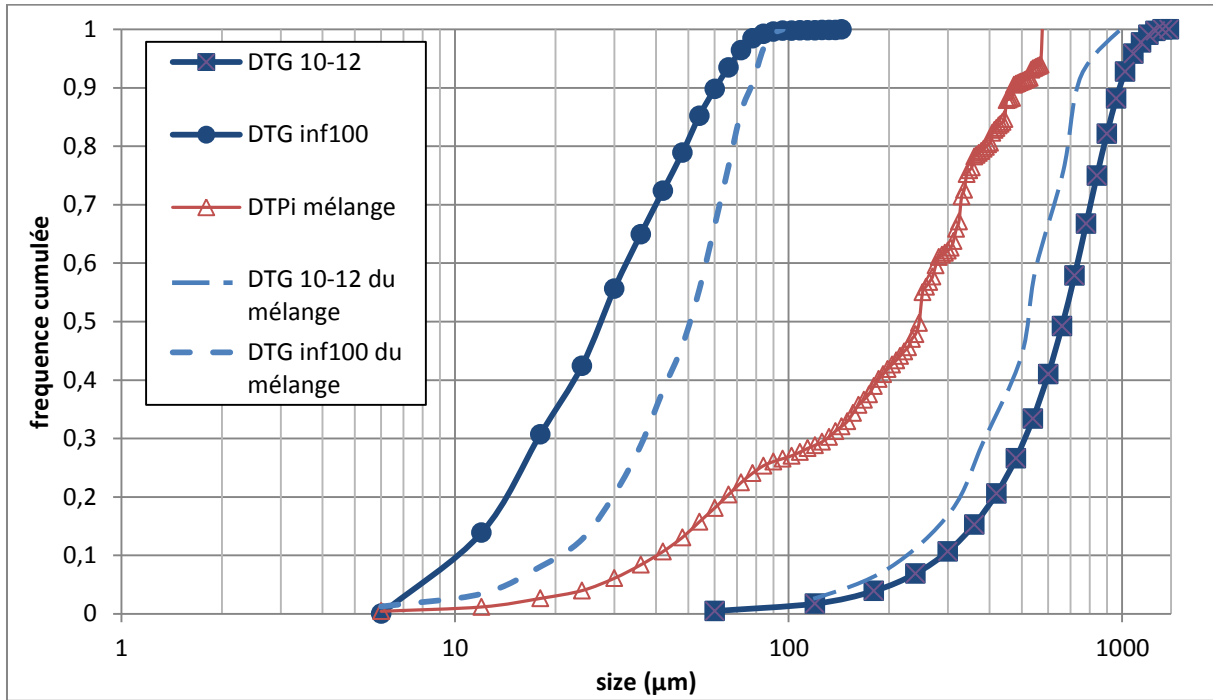


Figure 11 : mesures granulométriques sur inf100 seuls, '10-12+inf100', 10-12 seuls

### II.3.3 Tortuosité

Comme pour les empilements monomodaux, la tortuosité a été calculée. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 6. Elles restent extrêmement faibles, et n'évoluent pas par rapport aux empilements monomodaux.

phase	Air		Grains	
Fraction Vol,	<b>0,41</b>	<b>0,35</b>	<b>0,59</b>	<b>0,65</b>
Echantillon	10-12+3-5	10-12+inf100	10-12+3-5	10-12+inf100
Tortuosité 6 voisins	1,20	1,22	1,35	1,21
Tortuosité 26 voisins	1,00	1,00	1,00	1,00
Tortuosité moyenne	<b>1,10</b>	<b>1,11</b>	<b>1,18</b>	<b>1,11</b>

Tableau 6 : tortuosités sur les mélanges bimodaux.

## II.4 Synthèse des microstructures les plus compactes

Le Tableau 7 résume les masses volumiques mesurées par pesée, les compacités et les tortuosités des empilements les plus performants en terme de compacité dans le classement monomodal et bimodal.

	$\rho_{NF}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Compacité en grain	Tortuosité des pores inter granulaires
<b>Mélange monomodal 10-12</b>	0,104	0,62	1,12
<b>Mélange bimodal 10-12+inf100</b>	0,112	0,65	1,11

Tableau 7 : synthèse des meilleures microstructures

## II.5 Opacifiants en position intra granulaire.

Pour que des opacifiants soient efficaces thermiquement, ils doivent être dispersés de manière homogène dans les grains d'aérogel, et conserver leur taille micronique. De plus, ils ne doivent ni perturber la porosité INTRA grain nanostructurée, ni modifier la morphologie des grains et des contacts granulaires. Nous étudions dans cette partie les opacifiants en position intra-granulaire.

### II.5.1 Analyse des tomogrammes

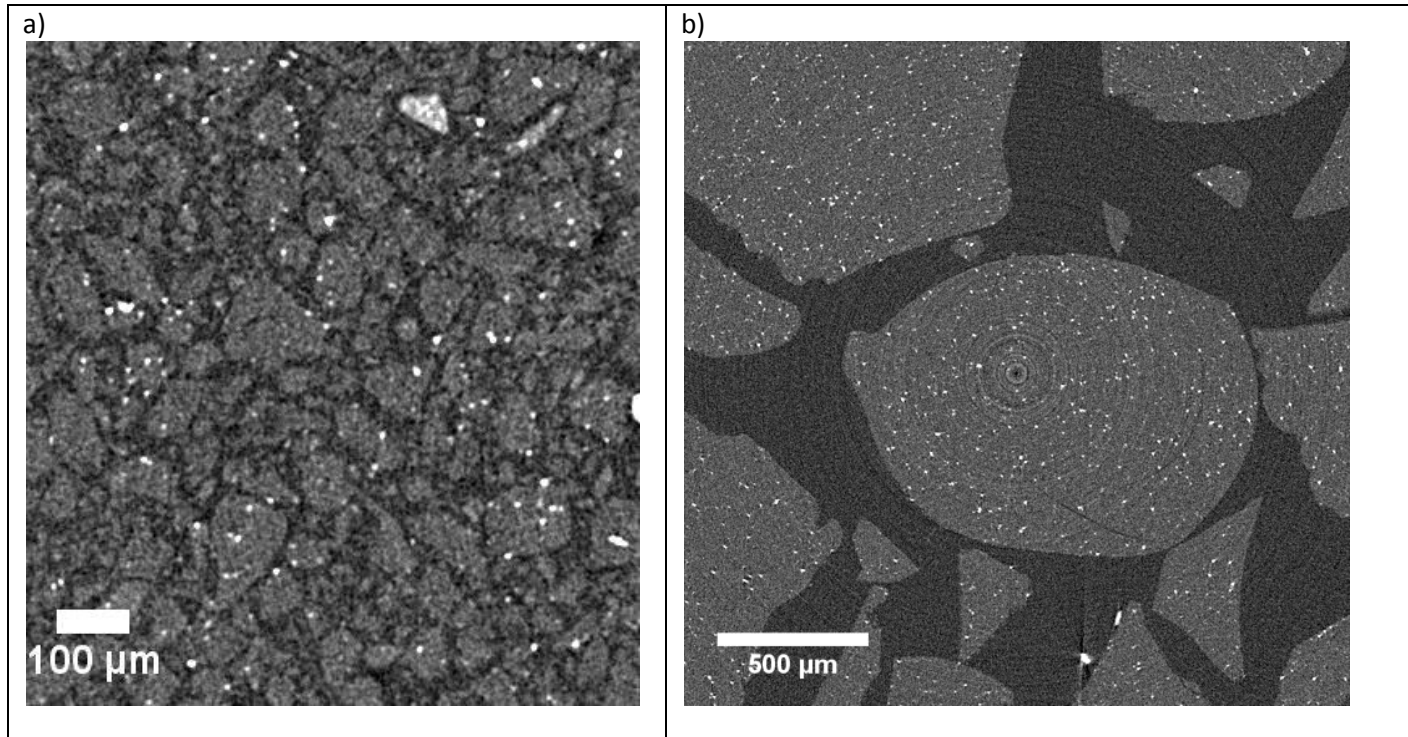


Figure 12 : tomogramme X, résolution 2.2 µm, a) 3-5 + SiC, b) 10-12 SiC.

La Figure 12 présente des coupes de tomogrammes représentatives de deux grades d'aérogel avec des particules de SiC en position intra granulaire. Ces particules de SiC ont une forte absorption aux rayons X et apparaissent donc très blanches sur les tomogrammes. Le seuillage en est dès lors facilité, ainsi que leur caractérisation quantitative.

De façon qualitative dans les grains de 3-5 ou de 10-12 (Figure 12 a et b), aucun amas blanc n'est observé sur les images. Le SiC n'est donc pas aggloméré et est réparti de façon homogène dans l'empilement granulaire.

Les grains de 10-12 avec le SiC ont une masse volumique apparente plus faible que sans SiC. Lors des pesées, les grains sont plus volatiles et se tassent moins facilement. Sur les images, il n'y a pas de porosité à l'intérieur d'un grain d'aérogel autour de l'opacifiant SiC. La présence de SiC ne détériore a priori pas les propriétés INTRA-Grain de l'aérogel.

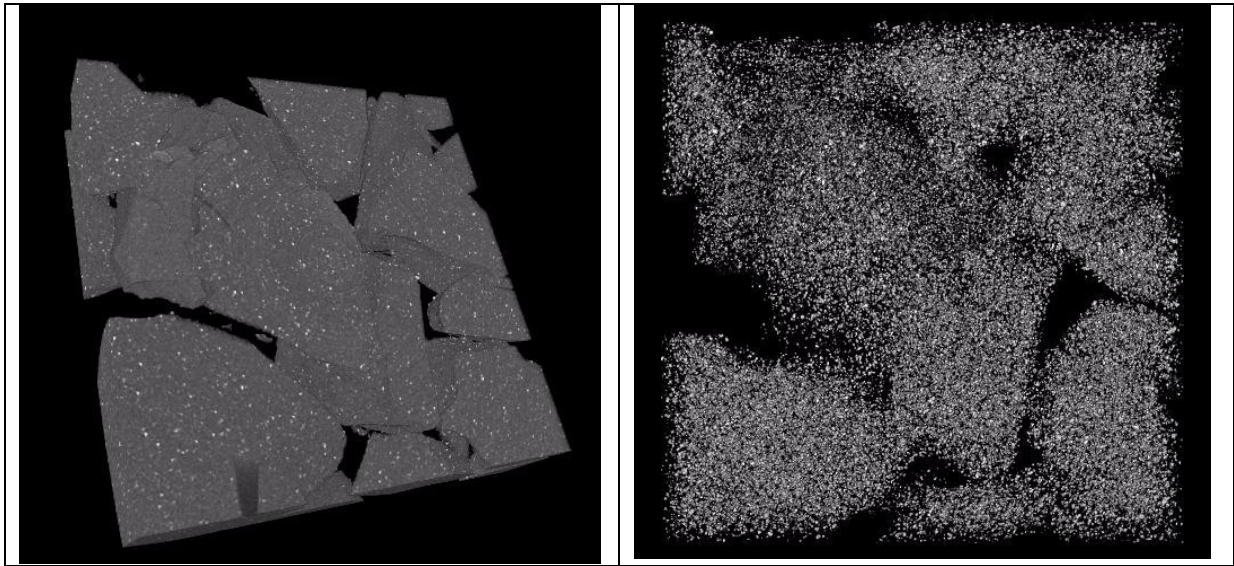


Figure 13 : images en niveau de gris et seuillée sur SiC

Les tomogrammes sont montrés Figure 13. Ils indiquent qualitativement une bonne dispersion en 3D, sans formation d'agglomérat.

### II.5.2 Distribution en taille des particules de SiC

Le logiciel imageJ peut permettre de déterminer la distribution en taille des particules de SiC en utilisant la même méthode que pour mesurer les granulométries des grains d'aérogels (plugin granusphere).

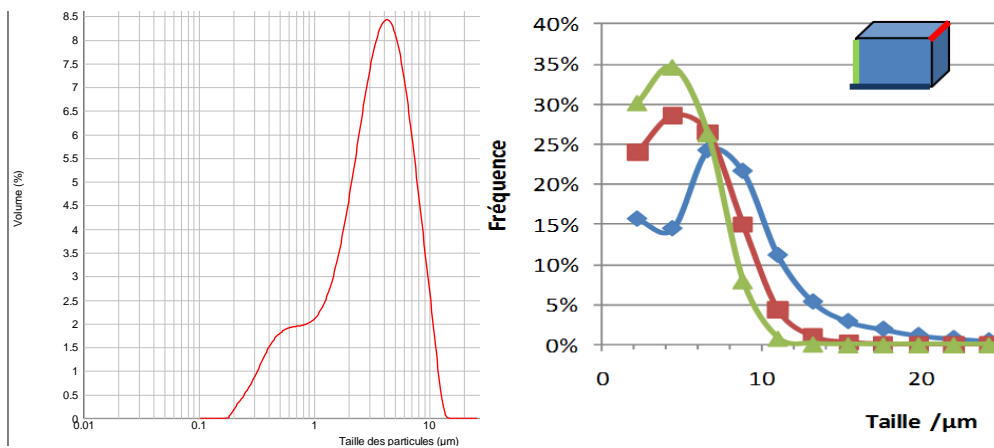


Figure 14: fraction volumique, distribution granulométrique du SiC a) matière première par voie sèche en granulométrie laser et b) SiC INTRA Grain d'aérogel par tomographie rayons X.

La DTG numérique du SiC est équivalente à la DTG de la matière première SiC mesurée par granulométrie laser (Figure 14) : elle montre des particules de SiC de diamètre 4-8  $\mu\text{m}$  plutôt sphériques (car équivalentes en taille dans les trois dimensions). Ceci confirme qu'il n'y a pas d'agglomération du SiC pendant le procédé sol-gel.

## II.6 Résumé des résultats

Ce chapitre a permis d'observer des empilements granulaires 3D d'aérogel et de les caractériser. Le tableau 9 synthétise les caractéristiques microstructurales obtenues.

Matériau	10-12	3-5	Inf100	10-12+3-5	10-12+inf100
<b>Compacité en grain (tomo)</b>	0,620	0,577	0,474	0,588	0,654
<b>Compacité pesée</b>	0,60	0,54	NA	NA	0,61
<b>D50 grains tomo</b>	650 $\mu\text{m}$	210 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	NA	420 $\mu\text{m}$ 60 $\mu\text{m}$
<b>D50 Pores INTER tomo</b>	380 $\mu\text{m}$	160 $\mu\text{m}$	22 $\mu\text{m}$	NA	200 $\mu\text{m}$ 50 $\mu\text{m}$
<b>Tortuosité grains</b>	1,17	1,10	1,14	1,18	1,11
<b>Tortuosité réseau poreux</b>	1,12	1,10	1,07	1,10	1,11

Tableau 8 : tableau résumant les caractéristiques de tous les échantillons présentés ici

La compacité mesurée en tomographie aux rayons X, ou la compacité mesurée par pesée telle que décrite dans le chapitre 2, sont à mettre en regard des conductivités mesurées sur lit granulaire. Le D50 tiré des tomogrammes et la tortuosité de la phase granulaire sont des paramètres microstructuraux utiles pour mieux expliciter les optimisations de chacune des contributions thermiques (conductivité solide, conductivité gazeuse et rayonnement). La tortuosité faible mesurée sur les coupes tomographiques orientée avec un schéma simple d'homogénéisation pour la thermique.

Ces données ainsi que les microstructures 3D obtenues sont des paramètres d'entrée pour les méthodes d'optimisation by-design (Eléments Finis ou Eléments Discrets) en cours de développement.

## III. Lien empilement granulaire – conductivité thermique

Les empilements ont été caractérisés par la tomographie aux rayons X, il est maintenant nécessaire de faire le lien avec la propriété fonctionnelle recherchée : la conductivité thermique.

Le Tableau 9 associe les résultats de conductivité thermique (fox200) et les marqueurs microstructuraux.

échantillon	$\lambda$ (mW/(m.K))	Masse échantillon (g)	$\rho_s$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho$ app NF (kg/m3)	$\rho$ grain Hg (kg/m3)	Compacité totale	Compacité en tomographie X
10-12	21,9	11,35	179,6	75,7	140,5	0,408	0,620 +/- 0,02
10-12 + inf100 (60-40) lâche <sup>1</sup>	18,1	15,04		100,3		0,549	0,654 +/- 0,02
10-12 + inf100 (60-40) compacté <sup>2</sup>	17,5	16,81		112,1	114,9	0,614	NA

Tableau 9 : Tableau regroupant les masses volumiques, les conductivités thermiques et les compacités des échantillons analysés.

La Figure 15 montre la mesure de conductivité thermique sur les empilements granulaires en fonction de leur densité apparente sur les différentes granulométries ainsi que sur le mélange.

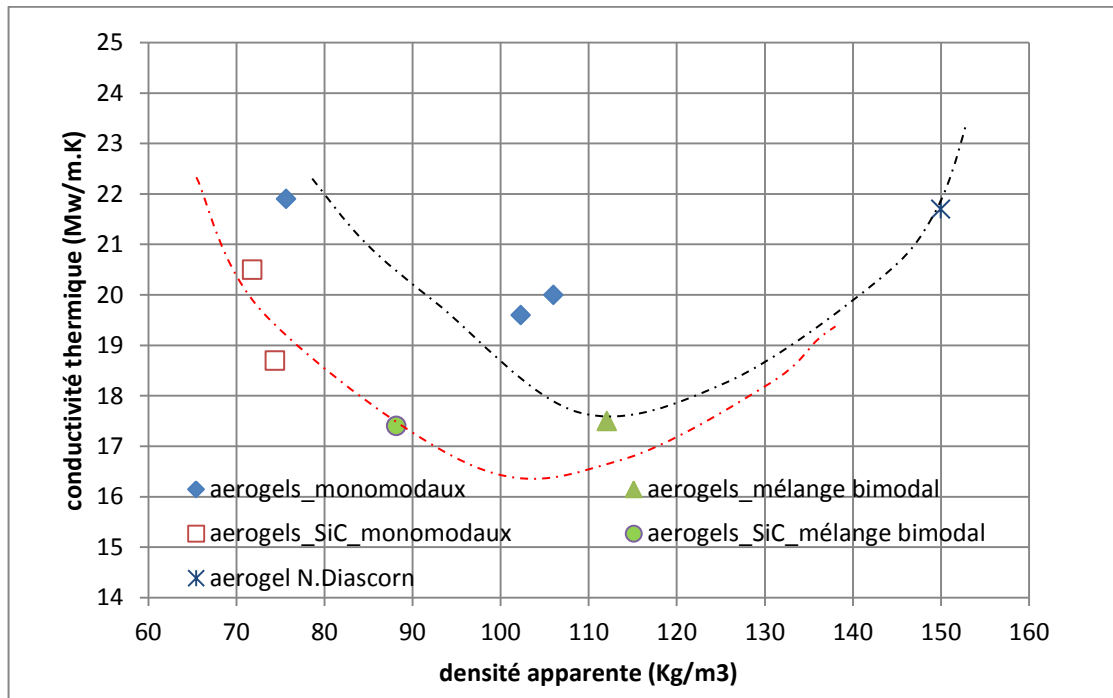


Figure 15: conductivités thermiques en fonction de la densité apparente (mesurée par pesée) sur les échantillons d'aérogels et d'aérogels SiC comparés avec les aérogels synthétisés par N.Diascorn [9].

Pour un même type de séchage (ambiant ici) et un même précurseur TEOS, la courbe de conductivité thermique en fonction de la densité comporte un minima. Nos aérogels se trouvent à gauche du minima : la conductivité diminue quand la masse volumique augmente (courbe noire pointillée). La même tendance est observée pour les grains d'aérogels opacifiés par SiC (courbe rouge). Un graphe portant en abscisse les densités apparentes ne permet pas de comparer les matériaux opacifiés et non opacifiés.

<sup>1</sup> Lorsque le mélange est juste placé dans le récipient

<sup>2</sup> Lorsque le mélange est tassé par gravité



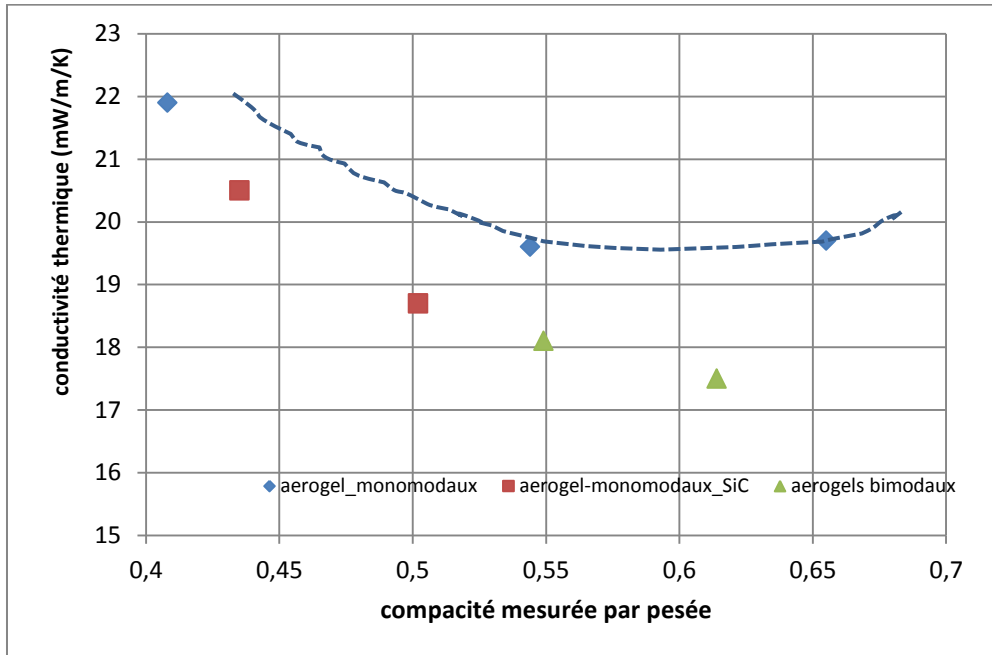


Figure 16 : conductivités thermiques en fonction de la compacité mesurée par pesée NF et la tomographie

La Figure 16 présente les conductivités thermiques en fonction de la compacité mesurée par pesée. Pour les aérogels monomodaux, on arrive au seuil de compacité optimal pour diminuer la conductivité thermique aux alentours de 0,6, il semblerait qu'une fois ce seuil dépassé, la conductivité augmente. Pour les aérogels SiC ou bimodaux le seuil n'est pas atteint, il semblerait alors que la conductivité thermique serait abaissée en augmentant la compacité de l'empilement. Le lien conductivité / compacité est confirmé, une augmentation de la compacité de 6 % (0,55 à 0,61) permet de diminuer la conductivité thermique de 0,6 mW/(m.K). Des expériences en mettant l'empilement en légère compression par un simple poids permettrait de confirmer ou infirmer ces résultats.


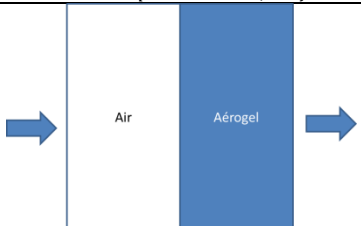
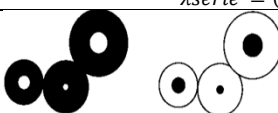
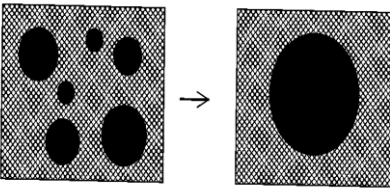
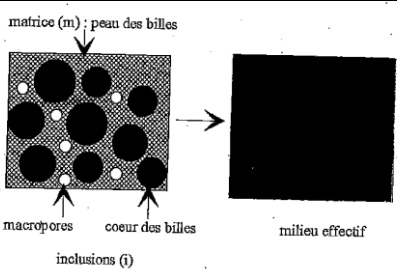
La compacité de l'empilement joue un rôle majeur dans la conductivité thermique finale. Ce paramètre devra donc être optimisé et mesuré en vue d'avoir les meilleures propriétés thermiques du matériau. Dans les simulations d'empilement de mélanges binaires [10], il est démontré que la compacité est maximale lorsque le rapport taille des gros grains / taille des petits grains est grand et que la proportion de grains fins est proche de 40% (ce qui est le cas de notre mélange). Nos valeurs expérimentales sont donc cohérentes par rapport à la littérature.

#### IV. Utilisation de modèles d'homogénéisation

Afin d'essayer de prévoir les propriétés thermiques des empilements, nous avons utilisé différents modèles existants [11]. Pour ces modèles, les paramètres suivants ont été retenus :

- $\lambda_{\text{aerogel}} = \lambda_{\text{aero}} = 14,5 \text{ mW}/(\text{m.K})$
- $\lambda_{\text{air}} = 25 \text{ mW}/(\text{m.K})$
- $f_v \text{ aerogel}$  = fraction volumique de grains dans l'empilement
- $f_v \text{ air} = 1 - f_v \text{ aerogel}$  = fraction volumique de l'air dans l'empilement

Les différents modèles, leur principe et les équations utilisées sont présentées dans le Tableau 10.

Modèle	Principe	Schéma et équation
Parallèle [11]	Alternance de couche des deux phases parallèles au flux de chaleur	 $\lambda_{\text{parallèle}} = (1 - f_{v \text{ aero}}) \times \lambda_{\text{air}} + f_{v \text{ aero}} \times \lambda_{\text{aero}}$
série[11]	Alternance de couches des deux phases perpendiculaires au flux de chaleur	 $\lambda_{\text{série}} = (f_{v \text{ air}}) \lambda_{\text{air}} + f_{v \text{ aero}} \times \lambda_{\text{aero}}$
Hashin-Shtrikman [12]	Milieu homogène et isotrope quelconque dans lequel le gradient de température dans chacun des grains serait uniforme. Enrobage de sphères d'une phase par une autre phase	 $\lambda_{\text{HS inf}} = \frac{f_{v \text{ aero}}}{\frac{1}{(\lambda_{\text{aero}} - \lambda_{\text{air}})} + \frac{(1 - f_{v \text{ aero}})}{3 \times \lambda_{\text{air}}}}$ $\lambda_{\text{HS sup}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{\text{aero}}} + \frac{f_{v \text{ aero}}}{3 \times \lambda_{\text{aero}}}}$
Maxwell-Garnett[13]	Pour un système binaire composé d'une matrice et d'inclusions sphériques, toutes les inclusions sont ramenées à une cellule unique.	 $\lambda_{\text{aero}} \times \frac{(2 \times f_{v \text{ aero}} \times \lambda_{\text{aero}} + 1 + 2 \times f_{v \text{ air}} \times \lambda_{\text{air}})}{(2 + f_{v \text{ aero}}) \times \lambda_{\text{aero}} + f_{v \text{ aero}} \times \lambda_{\text{air}}}$
De Vries[14]	Pour des matériaux constitués d'une matrice avec deux types d'inclusions, supposées sphériques. Il prend en compte les fractions volumiques de grains très denses (plus conducteurs, $\lambda_{\text{aero}_b} = 22 \text{ mW}/(\text{m.K})$ ), le reste étant des grains translucides à la même conductivité que dans les modèles précédents.	 $\lambda_{\text{DeVries}} = \frac{f_{v \text{ aero}} \times \lambda_{\text{aero}} + G \times (1 - f_{v \text{ aero}}) \times \lambda_{\text{air}} + f_{v \text{ aero}_b} \times G_b \times \lambda_{\text{aero}}}{f_{v \text{ aero}} + G \times (1 - f_{v \text{ aero}}) + G_b \times f_{v \text{ aero}_b}}$ <p>Avec : <math>G</math> = coefficient de DeVries et <math>G_b</math> = coefficient de DeVries pour les aérogels blancs</p> <p><math>F_{v \text{ aero}}</math> et <math>f_{v \text{ aero}_b}</math> = les fractions volumiques des aérogels translucides et blancs respectivement, calculées à partir des images tomographiques.</p>



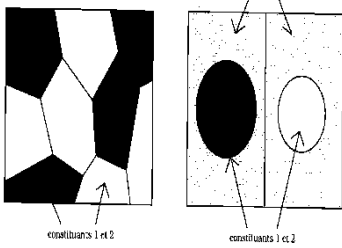
Bruggeman[15]	Milieu binaire. La matrice continue est constituée du milieu effectif.	 $\lambda Br = \frac{1}{4} \times [3 \times f v \text{ air} - 1 \times \lambda_{aero} + (3 \times f v \text{ aero} - 1) \times \lambda_{aero}] + \{(3 \times f v \text{ air} - 1) \times \lambda_{air} + (3 \times f v \text{ aero} - 1) \times \lambda_{aero}\}^2 + 8 \times \lambda_{aero} \times \lambda_{air}\}^{0.5}$
---------------	---	--

Tableau 10 : modèles de simulation de la conductivité thermique d'un matériau composite

Les modèles et les mesures expérimentales sont présentés sur la Figure 17. Les points expérimentaux sont ceux obtenus par B.Morel dans une étude précédente [16] sur le fluxmètre de grande taille chez EDF.

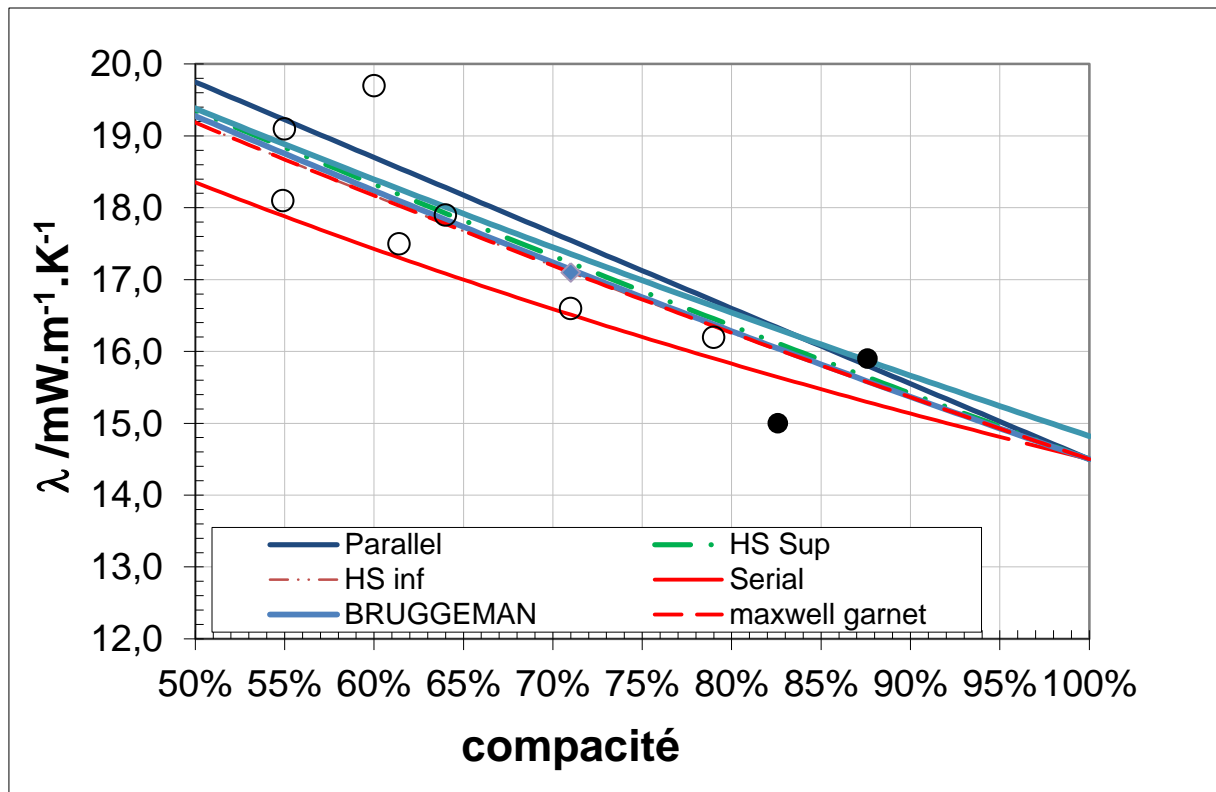


Figure 17 : Modèles de conductivité thermique pour un empilement et mesures expérimentales en prenant en compte la compacité mesurée par pesée.

Les modèles sont tous pertinents et bornent les points expérimentaux dans la gamme de compacités analysées (Figure 17). Dans le domaine qui nous intéresse, pour une conductivité donnée, l'écart de compacité entre les modèles HS/Bruggeman et MG est de l'ordre de la précision de mesure sur la compacité en tomographie.

Ces modèles peuvent aider à la prédiction de conductivité thermique en fonction de la compacité des grains mesurées.

## V. Conclusion

Les matériaux peu denses et fragiles nécessitent l'emploi d'une technique non destructive pour décrire leur microstructure. La tomographie aux rayons X est la technique de choix pour notre étude. Elle permet la description du réseau poreux de l'empilement granulaire à l'échelle micronique.

Grâce aux tomographes aux rayons X disponibles à MATEIS et à l'ESRF Grenoble, le traitement et l'analyse d'image ont été développés et décrits dans ce chapitre. Les méthodes permettent d'observer en trois dimensions les grains d'aérogel de silice dans un empilement compact non liant.

Les granulométries des aérogels ont été déterminées avec précision et sont bien inférieures aux tailles de tamis utilisés pour obtenir les différentes granulométries. Les grains se fissurent et se fracturent probablement dans le transport et/ou la manipulation. Trois granulométries ont été qualifiées et quantifiées : le tamis 1000-1250  $\mu\text{m}$  donne en réalité des grains d'aérogel avec une taille médiane (D50) de 650  $\mu\text{m}$ , le tamis 350-500  $\mu\text{m}$  donne des grains avec un D50 de 210  $\mu\text{m}$  et le dernier tamis pour les grains inférieurs à 100  $\mu\text{m}$  donne un D50 de 30  $\mu\text{m}$ . Les pores intergranulaires sont de petites tailles (<400  $\mu\text{m}$ ) et toujours inférieurs aux D50 des grains quel que soit la granulométrie de l'empilement. Les contacts entre grains sont ponctuels et ne favorisent pas la conduction solide du squelette de silice. Les tortuosités des phases air (pores intergranulaires) sont inférieures aux tortuosités de phases de grains.

La méthode développée dans ce chapitre permet de montrer une compacité de 0,62 pour les empilements granulaires monomodaux de grains 10-12. Le mélange de granulométries (10-12 + inf100) retenu pour élaborer le composite a également été analysé. Sa compacité augmente jusqu'à 0,65. Le choix d'une granulométrie bimodale avec des grains dont les courbes granulométriques ne se superposant pas est ici confirmé. L'empilement bimodal optimisé permet une diminution de la conduction gazeuse à travers la phase air.

Les traitements d'images ont aussi pu confirmer qu'il n'y a pas d'agglomérat de particules d'opacifiant SiC à l'intérieur des grains d'aérogel et la compacité reste importante. Les propriétés thermiques sont alors accrues.

Enfin le lien entre compacité de l'empilement granulaire et conductivité thermique du système analysé est démontré : plus la compacité est importante plus la conductivité thermique diminue. Dans le développement du composite à base d'aérogel de silice, il sera alors nécessaire de prendre en compte la granulométrie réelle du mélange, sa compacité et la tortuosité de la phase air de l'empilement afin d'accroître les propriétés thermiques du matériau final. Des traitements d'images de tomographie aux rayons X automatisés pourraient permettre un contrôle rapide des nouvelles optimisations.

## VI. REFERENCES

1. S.Spagnol, et al., *Modeling of thermal conduction in granular silica aerogels*. sol-gel science technology, 2008. **48**: p. 40-46.
2. M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, and S.J.Ram, *image processing with ImageJ*. biophotonics international, 2004. **11**(7): p. 36-42.
3. Y. Wang, *Quantification of the Spatial Gradient of Local Volume Fraction from Tomography Images*. 2002.
4. Huan He, et al., *Characterization of the packing of aggregate in concrete by a discrete element approach*. materials characterization, 2009. **60**: p. 1082-1087.
5. He, H., et al., *Strategy on simulation of arbitrary-shaped cement grains in concrete*. International Society for Stereology, 2010.
6. M. Letellier, et al., *Tortuosity studies of cellular vitreous carbon foams*. 2014. **80**: p. 193-202.
7. Noah O. Shanti , et al., *X-ray micro-computed tomography and tortuosity calculations of percolating pore networks*. acta materialia, 2014. **71**: p. 126-135.
8. Noah O. Shantia, et al., *X-ray micro-computed tomography and tortuosity calculations of percolating pore networks*. acta materialia, 2014. **71**: p. 126-135.
9. N.Diascorn, *Elaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane*, in ParisTech. 2014.
10. Larrard, F.d., *Structures granulaires et formulation des bétons*, ed. L.c.d.o.e. chaussées. 1999.
11. M.Wang and N. Pan, *Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials*. materials science and engineering, 2008. **review 63**(1).
12. Z. Hashin and S. Shtrikman, *a variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials*. mech.Phys.solid, 1963. **11**(127-140).
13. Garnett, J.C.M., *Colours in Metal Glasses and Metal Films*. Philos. Trans. R. Soc, 1904. **203**: p. 385-420.
14. De Vries, D.A., *Thermal properties of soils*. physics of plant environment, 1963: p. 210-235.
15. Bruggeman, D.A.G., *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Ann. Phys, 1935. **416**(636-664).
16. Morel, B., *Projet SIPABAT*. 2011.

## Chapitre V : interactions liant / tensioactifs / aérogels de silice

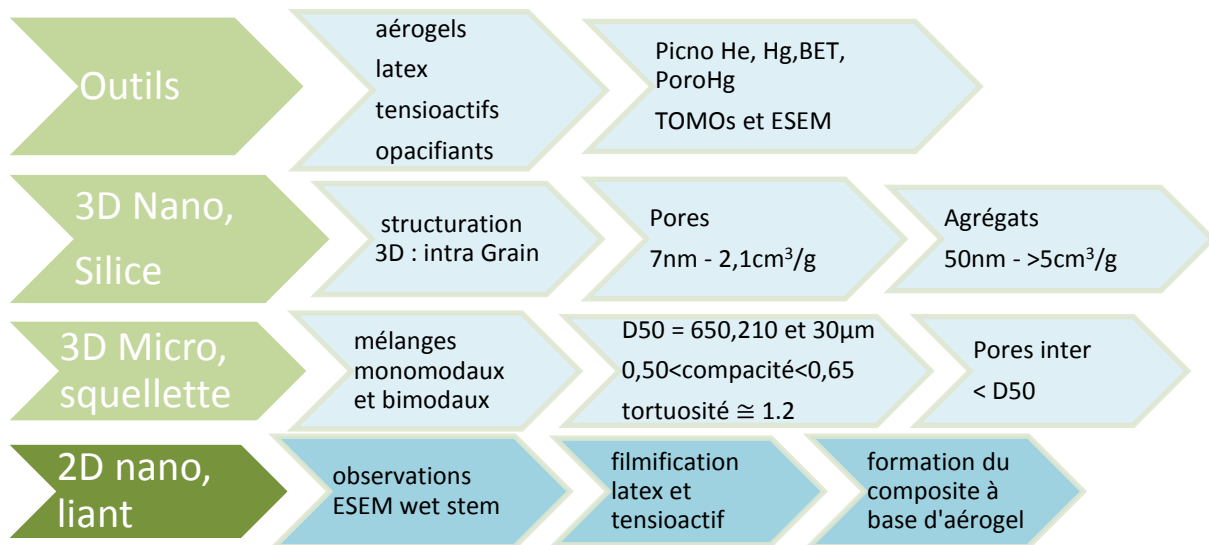
---

## Contenu

I.	Matériau et techniques .....	139
I.1	Matériaux étudiés .....	139
I.2	Analyse des micrographies ESEM WET-STEM .....	140
II.	Filmification du latex seul.....	141
III.	Influence du tensioactif dans le système latex – tensioactif.....	143
III.1	Etude du système SBA(PMMA) + triton .....	143
III.2	Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803 .....	145
IV.	Influence des aérogels hydrophobes sur la filmification du liant .....	146
IV.1	Etude du système SBA(PMMA) + triton + AEROGELS.....	146
IV.2	Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803+ AEROGELS .....	148
V.	Discussion .....	148
V.1	Rôle du tensioactif dans la formation du film de latex .....	148
V.2	Rôle du tensioactif en présence des aérogels .....	150
VI.	Conclusions.....	152
VII.	Références .....	153

# Elaboration du composite

## Interactions aérogels/liant



Les grains d'aérogel ont été caractérisés de façon individuelle ainsi que l'empilement de ces grains. Nous avons prouvé que la nanostructure du grain d'aérogel et la compacité de l'empilement granulaires jouent un rôle important dans la conductivité thermique finale de l'empilement granulaire. Nous avons indiqué dans le chapitre II, que les matériaux superisolants devaient s'intégrer dans des produits puis des systèmes dédiés au bâtiment. L'un des procédés consiste à utiliser un liant pour élaborer un panneau composite. Il n'existe actuellement que peu de littérature concernant l'accroche d'un liant organique sur des particules hydrophobes, pour une production de masse de composites. Dans ce chapitre, nous allons par conséquent nous attacher à caractériser cette interaction liant-particules hydrophobes en développant les outils d'analyse nécessaire.

## I. Matériau et techniques

### I.1 Matériaux étudiés

Nous étudions ici les deux formulations liantées de référence, qui diffèrent par leur tensioactif : Triton ou XPCAS (Tableau 1). Ces formulations sont complexes, et notre objectif est de caractériser une transition : le passage d'une suspension à un solide sec. Nous travaillerons par étape en commençant par étudier la filmification du latex seul, ensuite la transition liquide/solide du latex en présence de tensioactif (deux tensioactifs différents) et enfin celle du système ternaire latex-tensioactif-aérogels.

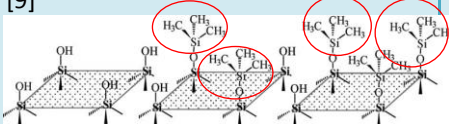
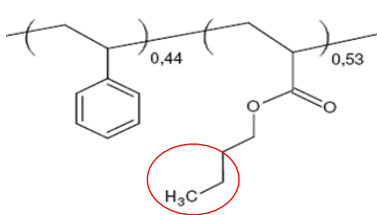
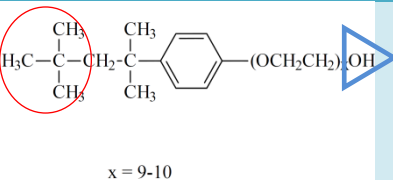
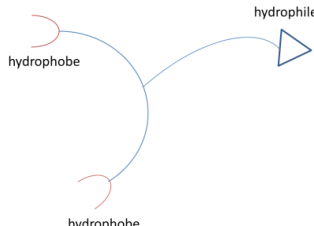
Nom	Nature	Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Forme	Diamètre (nm)
<b>ISOGEL (ENERSENS)</b>	[9] 	-	Grains d'aérogel de silice hydrophobe	5µm-2000 µm
<b>SBA-PMMA (BASF)</b>			Latex : styrene butyl acrylate en suspension dans l'eau avec un stabilisant ionique ( 3% PMMA)	210 nm
<b>Triton x-405 (Sigma Aldrich)</b>	 x = 9-10	1 968	Hydrophile hydrophobe –	qq nm
<b>XPCAS 803 (PCAS)</b>		45 000	Hydrophile – 2 x hydrophobe	20-70 nm

Tableau 1 : matières premières de l'étude utilisées dans les formulations de référence, pour développer les marqueurs microstructuraux

## I.2 Analyse des micrographies ESEM WET-STEM

Pour chaque formulation, les images ont été traitées avec le logiciel ImageJ [1]. Dans un premier temps la segmentation a été réalisée par croissance de grains à l'aide du plugin « trainable segmentation » [2] . La Figure 1 montre un exemple de micrographie brute puis numériquement traitée pour isoler le contraste lié au tensioactif.

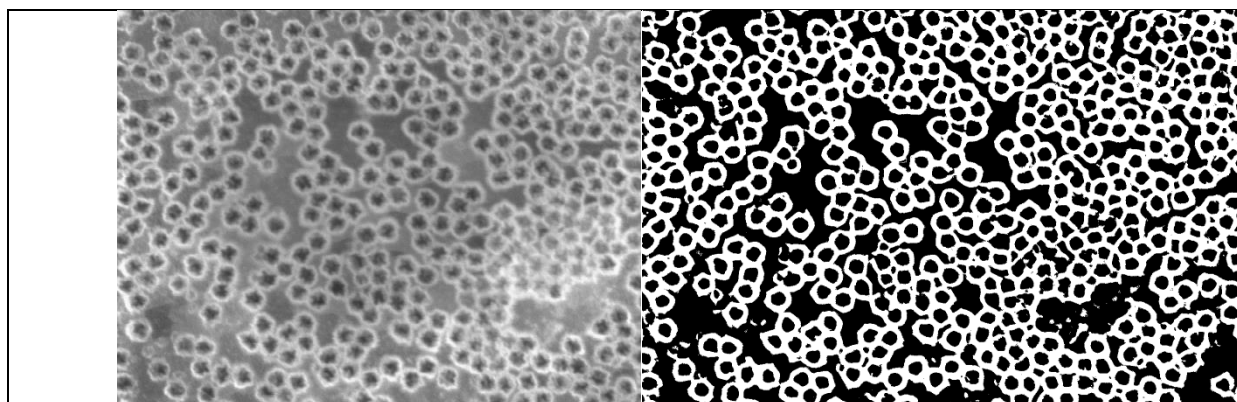


Figure 1 : traitement des micrographies pour l'ESEM. A gauche : brute. A droite : segmentation du tensioactif.

Sur la micrographie brute, le niveau de gris observé dépend de l'épaisseur du film d'eau présent et des éléments présents. Par conséquent le cœur des particules de latex est quasiment noir. Ensuite, les paramètres morphologiques comme le diamètre de particules et la sphéricité, l'épaisseur



de la couche de tensioactif ou la distance entre centroïdes (voir Figure 2) ont été obtenus à partir d'une analyse automatique des micrographies segmentées (logiciel ImageJ, menu « Analyse »). Pour chaque formulation, les mesures ont été effectuées sur une centaine de particules et les incertitudes statistiques ont été calculées grâce à la loi de Student avec un niveau de confiance à 95 %. De plus, la compacité a été calculée grâce à la formule suivante lorsque la qualité de contraste de la micrographie le permettait :

$$C_s = \frac{N \cdot \pi \cdot D^2}{A}$$

Où  $C_s$  est la compacité surfacique,  $N$  le nombre de particules de latex sur la micrographie,  $D$  le diamètre moyen des particules de latex et  $A$  l'aire de la micrographie.

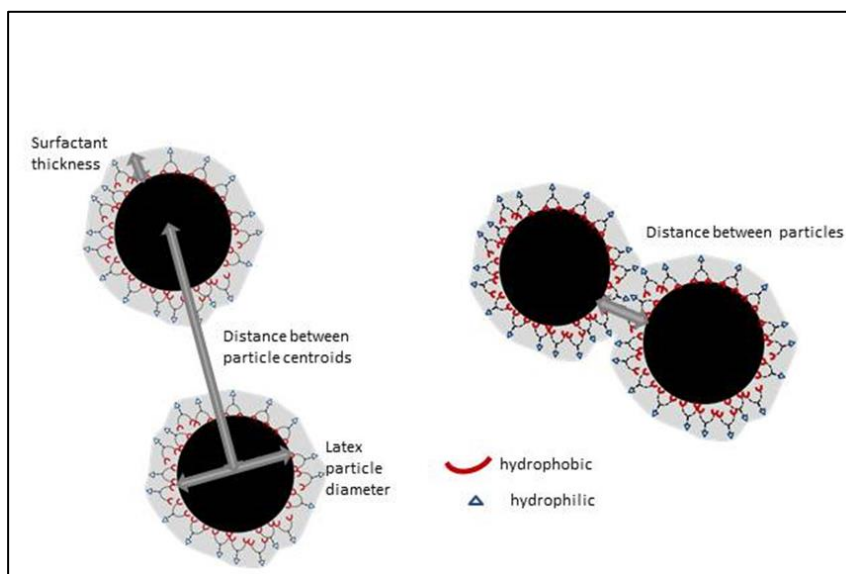


Figure 2 : Représentation schématique des paramètres mesurés.

La couronne grise autour du SBA représente les molécules de PMMA liées en surface (qui ne seront pas représentées individuellement pour plus de clarté). Les molécules de Triton et de XPCAS803 vont a priori s'insérer entre les molécules de PMMA.

## II. Filmification du latex seul

La Figure 3a montre les particules de SBA entourées par une couronne de PMMA. Les particules de SBA apparaissent comme des sphères noires entourées d'une couronne blanche [3]. Par analyse d'image, le diamètre des particules de SBA, mesuré sans la couronne de PMMA, suit une loi gaussienne de moyenne  $171 \pm 4$  nm (voir Figure 4). La couronne de PMMA a une épaisseur de  $32 \pm 2$  nm (Tableau 2).

Dans l'eau, les particules de latex forment un arrangement 2D, de compacité 0.44, avec un modèle unitaire triangulaire. Pour mémoire, la concentration en latex avait été choisie de manière à éviter la formation de multicouches de sphères de latex, ce qui aurait compliqué l'interprétation. La distance entre centroïdes est égale à 228 nm. Cet arrangement plutôt compact reflète en fait une

suspension localement non uniforme sur le film carbone. Certains endroits sur la grille de carbone ne comportent pas de particules de SBA.

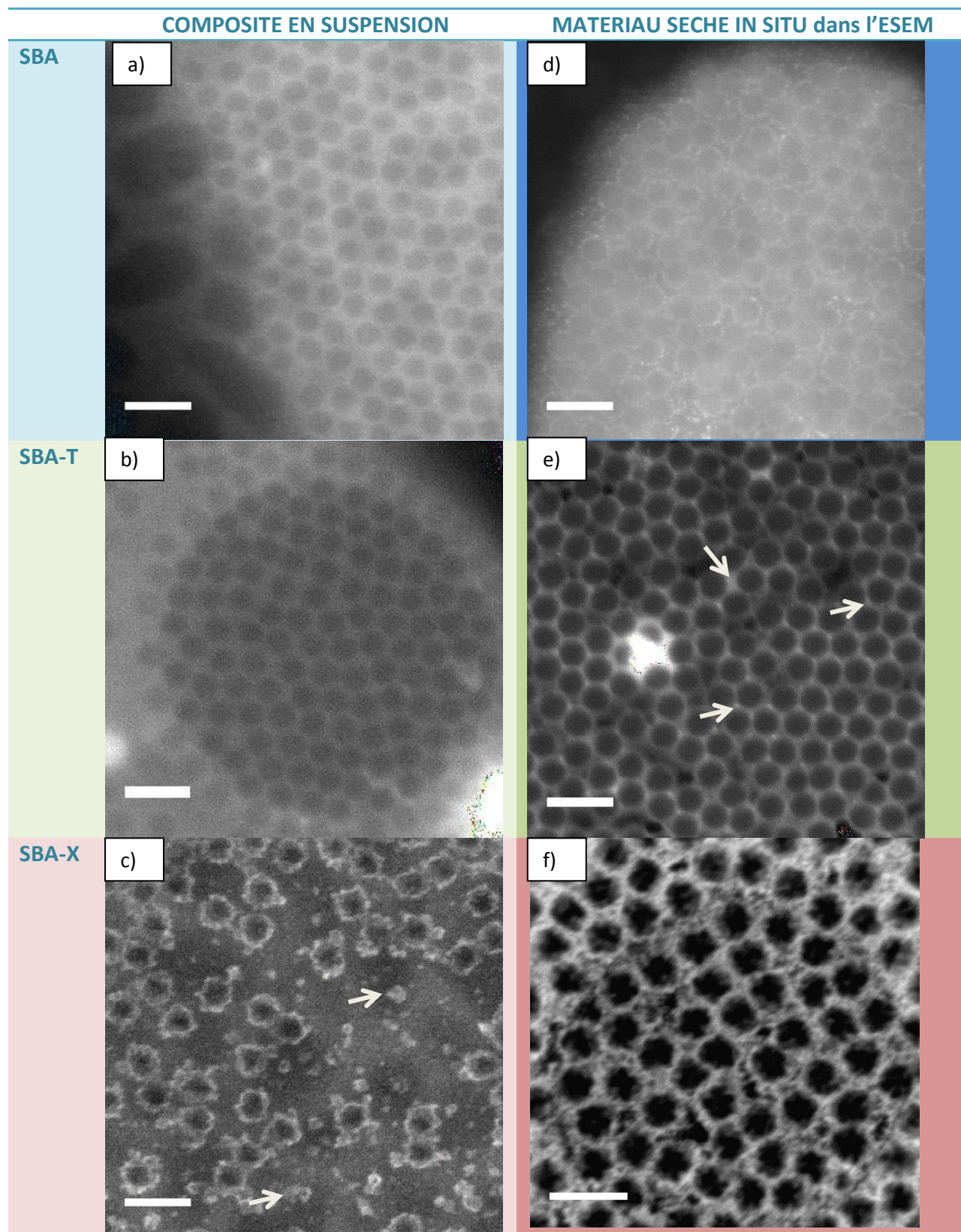


Figure 3 : a) b) and c) Micrographies wet-stem des suspensions de SBA, SBA-T et SBA-X ; d) e) f) Micrographies STEM des films de SBA, SBA-T et SBA-X. Barre d'échelle = 500 nm.

Lors de l'évaporation de l'eau de l'échantillon, les sphères de latex se rapprochent pour former un arrangement encore plus compact, puis les interfaces entre les particules de SBA s'estompent (Figure 3d). La distribution des distances entre centroïdes, mesurée à l'état initial dans l'eau (courbe bleue sur Figure 4) et la compacité ne peuvent pas être mesurée à l'état final (à sec, après filmification) par manque de contraste sur la micrographie.

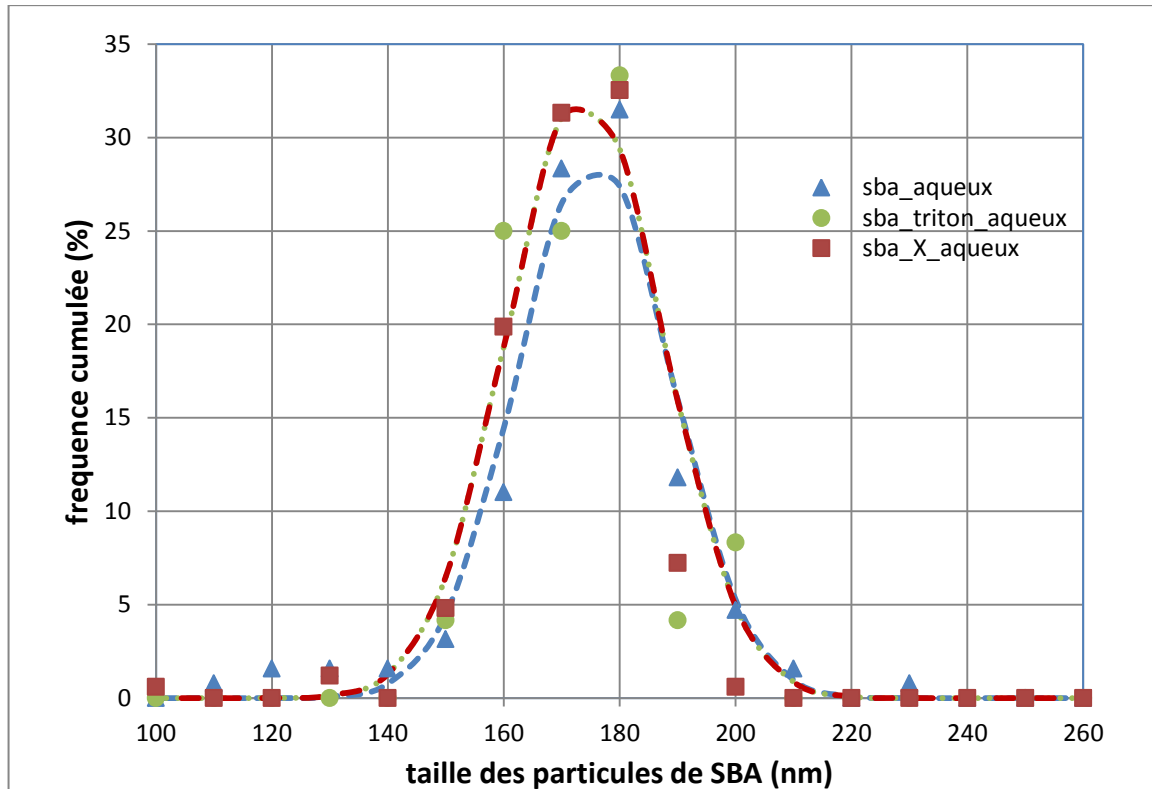


Figure 4 : Distribution des diamètres de particules SBA, pour les suspensions de SBA seul, SBA-T et SBA-X.

### III. Influence du tensioactif dans le système latex – tensioactif

#### III.1 Etude du système SBA(PMMA) + triton

La micrographie de la suspension latex + triton (SBA-T) dans l'eau en ESEM wet stem est présentée en Figure 3b. La répartition des particules de latex en arrangement triangulaire est conservée et contient seulement quelques défauts (trous dans l'empilement). L'analyse d'image montre une distribution gaussienne du diamètre de particules de SBA, avec une valeur moyenne de  $169 \pm 6$  nm et un écart-type de  $13 \pm 4$  nm. En considérant les incertitudes de mesures liées au traitement d'image et la taille des pixels (9nm), le diamètre des particules de SBA n'est pas modifié par la présence en suspension du tensioactif Triton.

Une couronne blanche autour des particules de SBA est toujours observée mais elle semble plus épaisse qu'en l'absence de Triton. L'analyse quantitative le confirme, elle mesure  $39 \pm 2$  nm (Tableau 2). Cette couronne est attribuée au triton, en accord avec les observations de Faucheu et al. sur d'autres formulations de latex [3].

		SBA	SBA-T		SBA-T-A	SBA-X		SBA-X-A
Pression (Torr)		4,4	4,5	2,3	5,2	4,3	2,5	4,3
State		En suspension	En suspension	Filmifié	En suspension	En suspension	Filmifié	En suspension
Diamètre SBA	Valeur moyenne (nm)	171 ± 4	169 ± 5	179 ± 8	156 ± 7	164 ± 3	205 ± 10	168 ± 7
	Ecart-type (nm)	22 ± 3	13 ± 4	13 ± 7	11 ± 5	17 ± 2	16 ± 8	10 ± 5
Épaisseur de la couche de tensioactif	Valeur moyenne (nm)	30 ± 3	35 ± 3	29 ± 3	42 ± 4	64 ± 4	37 ± 5	48 ± 5
	Ecart-type (nm)	5 ± 3	9 ± 2	5 ± 2	7 ± 3	7 ± 3	12 ± 4	9 ± 4
Distance entre centroïdes	Valeur médiane (nm)	228	237	233	218	345	395	238
compacité		0,44	0,39	0,49	0,48	0,14	0,32	0,48

Tableau 2 : paramètres tirés des micrographies

La valeur médiane de la distance entre centroïdes est de 237nm, valeur similaire à celle observée dans la suspension de SBA seul, mais la compacité en suspension est moindre et égale à 0,39. La plus petite distance entre deux particules voisines de SBA est de 34nm ; cette valeur est quasiment équivalente à l'épaisseur de la couronne de triton.

Pendant l'évaporation de l'eau, les particules de SBA se rapprochent les unes des autres, voir courbes vertes sur la Figure 5. Ceci provoque leur déformation et une diffusion des chaînes de polymère (l'épaisseur moyenne est de  $179 \pm 8$  nm), associées à la formation d'un arrangement triangulaire plus compact (0,39 devient 0,49). Ceci est en accord avec des résultats précédents [4], ainsi que la migration du tensioactif [5, 6] . Le tensio-actif forme d'ailleurs localement des agglomérats, observés ici sous la forme d'îlots blancs (voir flèches sur la Figure 3e). Malgré la migration du triton, les contours des particules de SBA persistent après évaporation de l'eau.

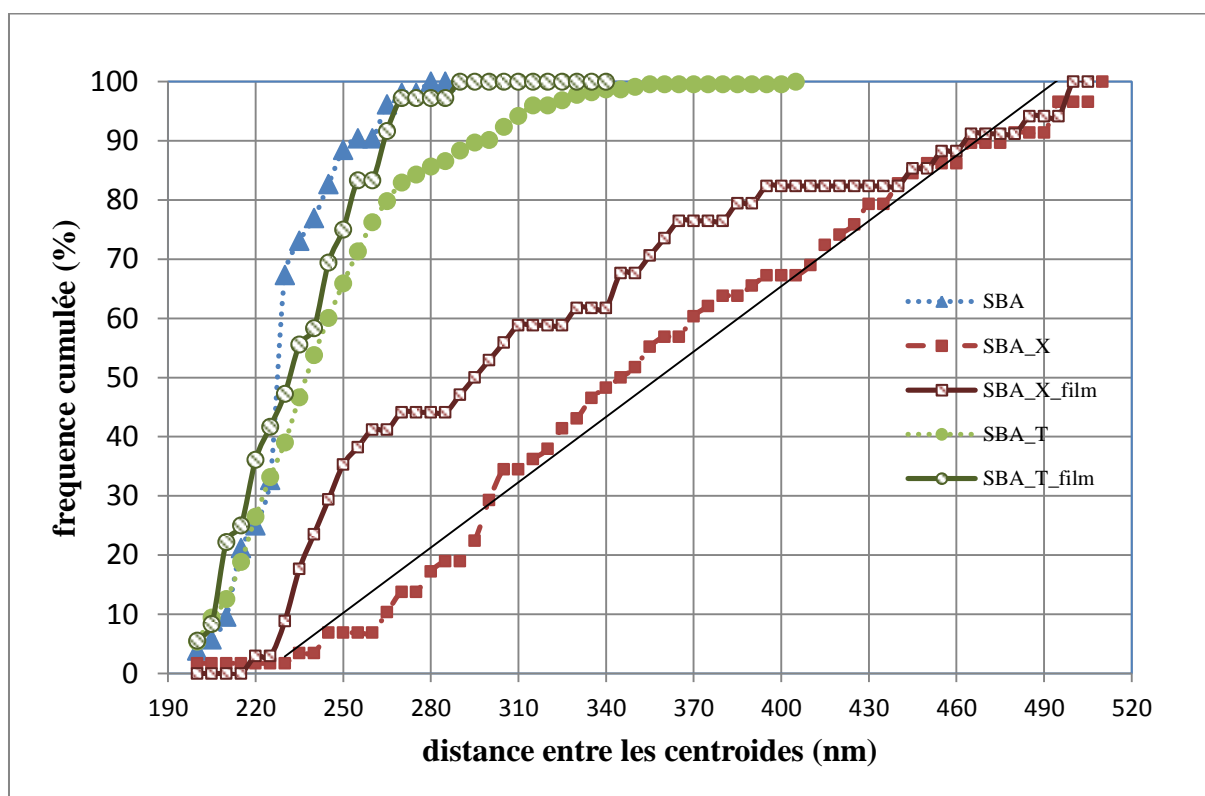


Figure 5 : Distribution de la distance entre les centroïdes de particules.

### III.2 Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803

Une micrographie Wet-stem de la suspension de SBA + XPCAS803 est en Figure 3c et les paramètres quantitatifs sont donnés dans le Tableau 2. Les particules de SBA ont un diamètre centré sur  $165 \pm 4$  nm, avec un écart-type de  $17 \pm 2$  nm. Comme pour le Triton, il est ainsi montré que la taille des particules de latex en suspension n'est pas affectée par la présence de tensioactif XPCAS 803.

En revanche, avec le XPCAS803, la distance entre les centroïdes des particules de SBA est très grande (la valeur médiane vaut 345nm) et aucun arrangement périodique des sphères n'est observé. La distance entre deux particules voisines de SBA est mesurée à 163 nm et la compacité est de 0.14. Ces valeurs ne peuvent pas être expliquées exclusivement par une couche d'eau plus épaisse (donc une dilution du latex plus importante), mais reflète aussi une suspension homogène. En effet des micrographies similaires à celle montrée en Figure 3 peuvent être trouvées dans n'importe quel carré de la grille cuivre.

Une autre différence importante avec le Triton est le fait que la couronne soit très dentelée autour des particules sphériques de SBA. De même que pour le Triton, cette couronne blanche autour des sphères est attribuée au XPCAS 803 et au PMMA. L'épaisseur moyenne de cette couronne est de  $74 \pm 10$  nm avec un écart-type de  $13 \pm 8$  nm. La forme dentelée de la couronne est due à la taille du XPCAS 803 qui est une molécule beaucoup plus grande que le PMMA, avec une structure chimique incluant deux groupements hydrophobes de différentes longueurs et de natures distinctes.



Comme pour le premier tensioactif étudié, la distance entre deux particules voisines de SBA peut être faible et sensiblement égale à la taille du tensio-actif (61 nm, pour le XPCAS 803).

Sur les micrographies, une quantité de petites particules isolées (voir flèches sur Figure 3c est observée. Elles ont un diamètre d'environ 70nm et ne sont pas attachées à des particules de SBA. Ces particules sont considérées comme étant du XPCAS 803 en excès dans le composite en suspension, car elles sont de même niveau de gris que les couronnes entourant les particules de SBA. En comparant l'aire couverte par le tensioactif autour des particules de SBA à l'aire des particules en excès, la fraction volumique de XPCAS 803 en excès est estimée à 5 % vol.

Lors de l'évaporation de l'eau, les particules de SBA se rapprochent les unes des autres (voir courbe rouge sur Figure 5) et se déforment, comme cela a été observé dans la littérature avec le Triton [4]. La compacité calculée à partir des micrographies atteint 0,32, correspondant à une valeur inférieure à la compacité observée lorsque que l'on est seulement en présence de SBA ou de SBA+Triton. Le résultat le plus marquant est la formation d'un nid d'abeille lorsque la structure est sèche, voir Figure 3f. Une telle morphologie a déjà été observée lorsque le SBA est en présence de tensioactifs carboxyliques hyperbranchés [7]. La valeur moyenne du diamètre de la cavité du nid d'abeille est de  $205 \pm 10$  nm. L'épaisseur moyenne des parois de la structure est égale à  $72 \pm 8$  nm, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche de XPCAS 803 à l'état sec. La paroi la plus épaisse mesurée fait environ 110 nm ; elle est composée probablement composée de 2 épaisseurs de XPCAS 803, puisque des vides allongés sont observés. Par conséquent, il semblerait qu'à l'inverse du Triton, le XPCAS 803 ne puisse pas migrer mais attire les molécules de SBA lors du séchage de l'échantillon.

## **IV. Influence des aérogels hydrophobes sur la filmification du liant**

### **IV.1 Etude du système SBA(PMMA) + triton + AEROGELS**

La Figure 6a montre une micrographie ESEM wet-stem de la suspension de SBA-T en présence de grains d'aérogels. Quelques petites particules polygonales peuvent être observées (voir exemple en Figure 6). Ce sont les formes caractéristiques des aérogels de silice (comme il a été montré dans le chapitre 4). Les tailles des particules de SBA et du tensioactif ne semblent pas être affectées par la présence des aérogels. En effet, le diamètre des particules de SBA présente une valeur moyenne de  $156 \pm 7$  nm avec un écart-type de  $11 \pm 5$  nm. La valeur moyenne semble être un peu plus faible que celle mesurée sur SBA-T mais la différence reste dans la gamme d'incertitude.

La couronne de tensioactif a une taille de  $42 \pm 5$  nm avec un écart-type de  $7 \pm 4$  nm, valeurs quasiment identiques à celles obtenues pour SBA-T. La dispersion des particules de SBA semble être plutôt indépendante de leur position relative par rapport aux particules d'aérogel et une valeur globale de compacité de 0,48 est calculée. Cette valeur ne peut pas être comparée à SBA-T puisqu'elle dépend de l'épaisseur du film d'eau, qui dépend lui-même de l'histoire de la température de l'échantillon et de la pression de vapeur d'eau dans le microscope, valeurs ne pouvant être mesurées à partir des micrographies.

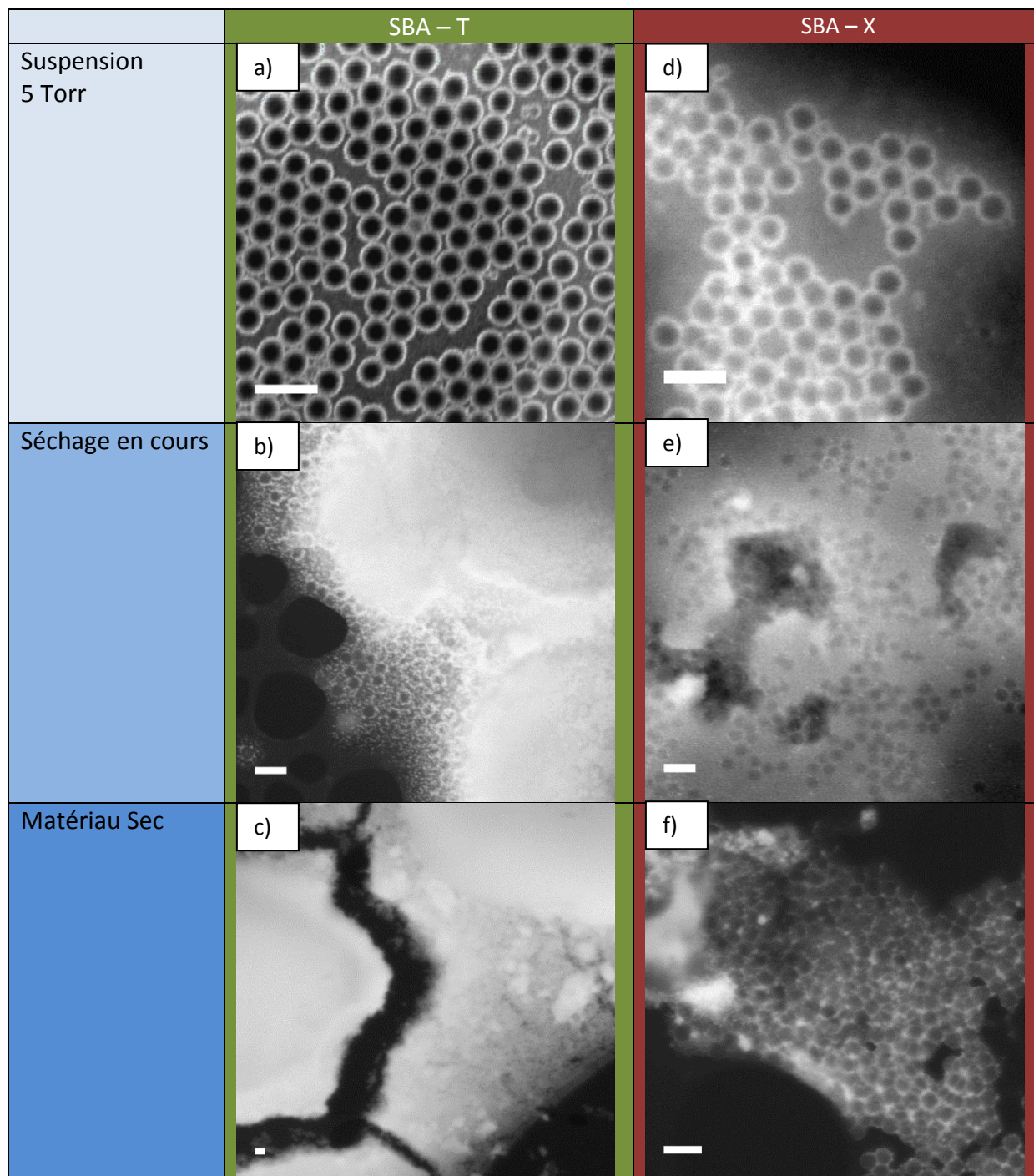


Figure 6 : Micrographies Wet Stem des particules d'aérogel de silice, SBA et tensioactif. a) SBA-T-A et b) SBA-X-A à l'état humide (5 Torr), c) SBA-T-A et d) SBA-X-A, pendant la filmification, e) SBA-T-A et f) SBA-X-A à l'état sec (3 Torr).

Lors de l'évaporation de l'eau, la diminution de la distance entre les particules de SBA mène à la formation d'un film qui recouvre complètement la surface des aérogels et lie les particules d'aérogels entre elles (voir Figure 6c). Sur cette micrographie, les aérogels apparaissent très blancs, ceci est sûrement dû à la présence du tensioactif Triton à la surface puisqu'ils sont hydrophobes. A l'état sec (Figure 6e), quelques fissures peuvent être observées autour des plus grosses particules d'aérogel. Elles sont probablement dues à des phénomènes de retrait lors de l'évaporation de l'eau. Aucune fissure n'est observée autour des petites particules d'aérogel (tailles inférieures à 2µm).



## IV.2 Etude du système SBA(PMMA) + XPCAS803+ AEROGELS

Lors de l'incorporation des particules d'aérogel de silice à la suspension de SBA-X, la morphologie dentelée et l'épaisseur de la couronne typique du XPCAS 803 ne sont plus observable, comme sur la Figure 6b. Les particules de SBA, avec un diamètre moyen de  $168 \pm 7$  nm et un écart type de  $10 \pm 5$  nm sont entourées par une couche fine et homogène, d'une épaisseur moyenne de  $49 \pm 6$  nm (écart-type de  $9 \pm 4$  nm). La modification de la morphologie et de l'épaisseur de la couronne, associée à la disparition du tensioactif en excès, suggère que le XPCAS 803 entoure maintenant les aérogels de silice. Les aérogels n'apparaissent pas aussi blancs que dans l'échantillon SBA-T-A mais sont gris foncé. Ces changements de niveau de gris, similaires à ceux observés par Prakash *et al.* [8] peuvent être attribués aux différentes épaisseurs de film d'eau. Les particules d'aérogel sont entourées par un halo blanc, voir Figure 5d, pouvant être attribué au tensioactif XPCAS 803 en accord avec ce qui est observé sur les particules de SBA. Comme pour SBA-T-A, la dispersion des particules de SBA semble être dépendante de leurs positions relatives avec les aérogels et une compacité de 0,48 est calculée.

A l'état sec pour le système ternaire avec aérogel SBA et X, un film uniforme de latex est formé à la place de la structure en nid d'abeille observée sur le système binaire. Ceci est attribué à la migration de la plupart des molécules de tensioactif des particules de SBA vers les aérogels. Les contours des particules de SBA restent cependant visibles et quelques amas blancs dans le film indiquent bien des îlots de tensioactif, voir Figure 5f. Il est intéressant de remarquer qu'aucune fissure localisée n'est observée, même autour des plus grosses particules d'aérogel.

## V. Discussion

Les expériences décrites ci-dessus qui suivent pas à pas in situ le passage d'une suspension liquide à un composite solide informent qualitativement sur le schéma réactionnel. L'analyse quantitative des micrographies amène une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation du film de latex, et plus particulièrement sur l'influence du tensioactif.

### V.1 Rôle du tensioactif dans la formation du film de latex

#### TRITON

Le triton a une structure assez simple : il est constitué d'une chaîne linéaire avec une extrémité hydrophile alors que l'autre est hydrophobe. Il est alors attendu qu'il se place à la surface des particules de SBA : le groupement hydrophobe s'intercale entre les motifs de PMMA déjà présents sur le SBA et le groupement hydrophile se place en contact avec l'eau (Figure 7a).

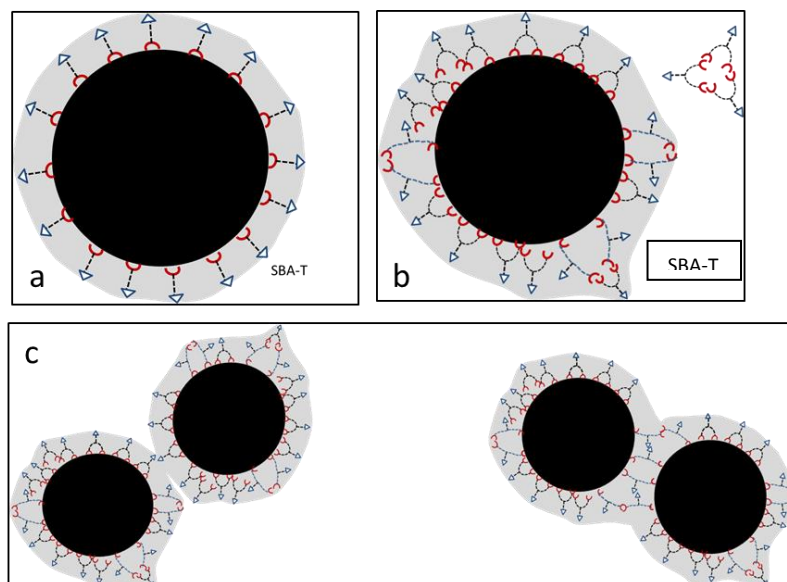


Figure 7 : Représentation schématique des arrangements possibles dans la solution aqueuse. A) le triton se place autour d'une particule de SBA isolée, b) le XPCAS 803 autour d'une particule de SBA isolée, c) le XPCAS 803 autour de deux particules de SBA.

Sa structure linéaire et son encombrement extrêmement réduit lui permettent de s'aligner sans problème entre les chaînes de PMMA en surface des particules de SBA. Par calcul, il est possible de déterminer la densité de triton admissible par le SBA. En effet, les chaînes ont des longueurs similaires et leur arrangement mène à la formation d'une couche homogène autour des particules de SBA. Les valeurs de compacité déterminée pour SBA et SBA-T à l'état humide sont du même ordre de grandeur, ce qui suggère des interactions similaires entre Triton et PMMA ou SBA et eau. Les comportements identiques de Triton et PMMA peuvent également être observés avec la distribution des distances entre centroïdes, voir les courbes bleue et verte sur la Figure 5. Alors que la distance maximale entre deux centres de particules de SBA a été mesurée à 280 nm sans le triton, elle est de 300nm avec Triton (distance pour lesquelles la fréquence cumulée atteint 100% sur la Figure 5).

Comme pour SBA seul, les particules SBA-T sont impliquées dans la formation d'un film lors de la déshydratation. La distance associée entre ces centres de particules diminue de 300 nm à 260 nm. La valeur de 260 nm, qui est plus grande que la moyenne des diamètres de particules de SBA, indique en réalité que les particules de SBA sont séparées par des trous après évaporation de l'eau (Figure 3).

Il faut remarquer que pour la quantité de triton utilisée est insuffisante pour recouvrir totalement la surface du SBA et permet donc encore l'interpénétration de deux couches de triton portées par des particules de SBA distinctes. Ceci a été observé à l'état humide au voisinage des particules de SBA et pendant la déshydratation. D'une autre façon, l'interpénétration peut être expliquée par la migration possible des molécules de Triton en surface des particules filmifiées de SBA, ceci étant permis par la faible interaction SBA-Triton. La migration est visualisée durant l'évaporation, en accord avec de précédentes observations [3, 5] et mène à la formation d'un film relativement homogène. Zhao et al. ont également montré que pendant la déshydratation, la désorption du tensioactif entraînait la déformation des particules de latex. Ensuite, des agrégats de tensioactif se forment et migrent à la surface du film. Ceci mène à de petites quantités de tensioactifs dispersées en surface de la matrice coalescée [5]. Comme le contour des particules de

SBA reste visible, on peut penser que le Triton migre perpendiculairement au plan du film et forme un motif qui est la réplique de l'arrangement initial du SBA avant filmification. Par conséquent, le matériau sec sera composé d'un film homogène de SBA recouvert d'un motif de Triton.

### XPCAS 803

Le XPCAS 803 montre une structure plus complexe, avec trois branches de différentes longueurs. Deux des branches sont hydrophobes et distinctes en nature et morphologie, alors que la troisième se termine par un groupement hydrophile. Ainsi, plusieurs configurations sont possibles : sur une particule isolée de SBA, les deux parties hydrophobes peuvent se placer sur le SBA (voir Figure 7b). Alternativement, comme la couche de XPCAS 803 n'est pas d'épaisseur homogène, il peut être proposé que quelques molécules ont seulement une branche hydrophobe accrochée à une particule P1 de SBA, l'autre étant attachée à une particule proche P2 de SBA ou à un autre motif de XPCAS 803 (voir Figure 7c).

En outre, comme on peut le voir sur les micrographies wet-stem, le XPCAS 803 est en excès et des micelles sont également présentes à l'état humide. A cause de sa structure chimique ou sa concentration, la suspension aqueuse de SBA-XPCAS 803 est plus homogène que celle de SBA ou SBA-T. En effet, la distance entre les centroïdes a été mesurée à 500 nm à l'état humide (distance pour laquelle on a 100% en fréquence cumulée sur la Figure 5). Dans ce cas, les fréquences cumulées varient de façon linéaire avec les distances entre centroïdes, au moins pour les distances comprises entre 200 et 500 nm, ce qui dénote une distribution aléatoire des particules de SBA-X. Le XPCAS permet la formation d'un film de particules de SBA-X qui sont distantes de 440nm. Sur la Figure 5, 440nm est en fait la distance entre deux centroïdes qui ne bougent pas pendant l'évaporation de l'eau.

Même à l'état humide, quelques particules de SBA-X sont très proches les unes des autres. L'épaisseur de la couche de tensioactif entre deux particules voisines est corrélée à la présence d'une couche unique de XPCAS 803. Ceci est en accord avec les configurations possibles des molécules de XPCAS 803 en contact, puisqu'une molécule de XPCAS 803 peut être attachée à deux particules différentes de SBA grâce à ses deux groupements hydrophobes (Figure 7c). La formation de tels ponts, couplée avec son poids moléculaire élevé, peut gêner la migration du XPCAS 803 durant la déshydratation. Le film en nid d'abeille est probablement alors formé par la diffusion des chaînes de SBA vers les molécules de XPCAS 803.

## **V.2 Rôle du tensioactif en présence des aérogels**

Avec les aérogels de silice, une compétition est possible entre les aérogels et les particules de SBA, qui sont hydrophobes. Les aérogels restent en suspension dans l'eau, ce qui indique clairement qu'ils sont entourés de tensioactif. De plus, en comparant SBA-T et SBA-T-A, l'épaisseur de la couche de Triton n'est pas changée par la présence des aérogels. Il peut être logiquement déduit que la concentration des molécules de triton en surface des particules de SBA a diminuée. Ceci n'affecte pas de façon significative la formation du film de latex lors de la déshydratation. Le phénomène à noter lors de l'évaporation de l'eau est la présence de fissure à l'interface aérogel-film. Ces fissures peuvent être attribuées à la structure chimique du Triton. En effet, sa structure de chaîne linéaire

avec un seul groupement hydrophobe et un groupement hydrophile ne permet qu'une unique configuration, voir Figure 8.

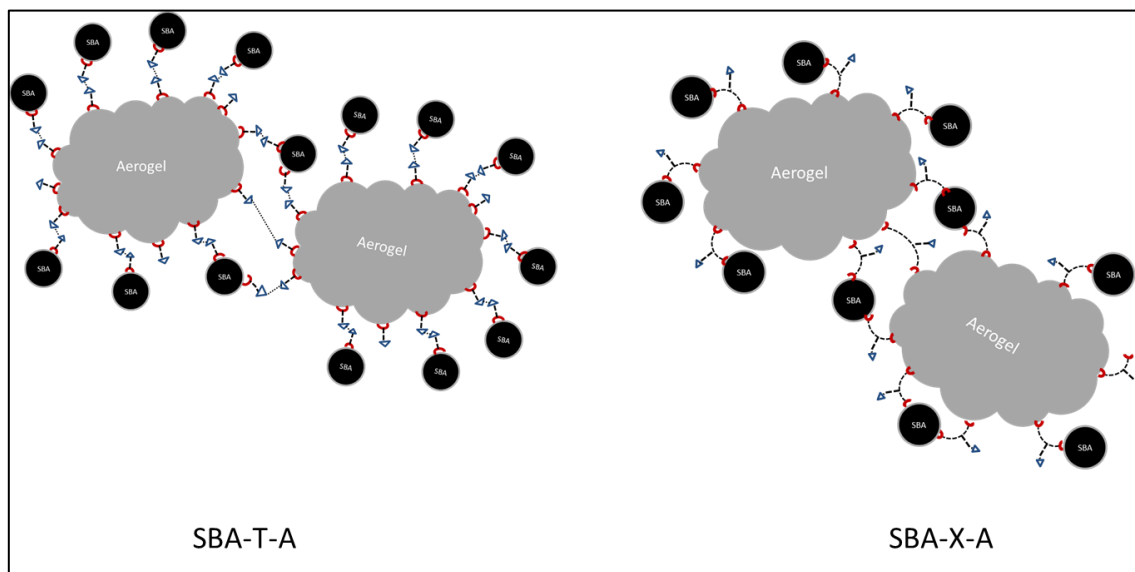


Figure 8 : Représentation schématique de l'arrangement du tensioactif en présence des particules de SBA et des aérogels.

Le groupement hydrophobe va s'attacher soit à un aérogel soit à une particule de SBA. Une interface entre l'aérogel et la particule de SBA sera caractérisée par une liaison entre deux groupements hydrophiles de deux molécules linéaires différentes de triton. Comme les contraintes appliquées sur cette interface lors de la déshydratation ne peuvent pas être relâchées par les molécules de triton, il semble que la rupture des liaisons entre les groupements hydrophiles mène à l'ouverture de ces fissures. De plus, la coalescence de deux couches de tensioactif observée par T.S.Kim *et al* [9] ne semble pas se passer ici, probablement à cause d'une évaporation trop rapide de l'eau. Puisque ces fissures ne coalescent pas dans le matériau et restent inférieures à 70nm, elles ne dégradent pas les propriétés thermiques du matériau. Cependant, la présence de telles fissures pourrait limiter les propriétés mécaniques du matériau.

Lorsque l'on s'attache à caractériser le XPCAS 803, le déplacement du tensioactif sur l'aérogel est mis en évidence par la disparition du XPCAS 803 en excès et par le changement de morphologie (forme, épaisseur) de la couche de XPCAS 803 autour des particules de SBA. Il peut également être considéré que les molécules de XPCAS 803 sont directement liées soit au SBA soit à l'aérogel. De plus, comme il a été proposé avec deux particules voisines de SBA en Figure 8, une seule molécule de XPCAS 803 peut faire la liaison entre un aérogel et une particule de SBA. La structure non linéaire du XPCAS 803 associée avec son haut poids moléculaire peut permettre un étirement ou dépliement de la molécule lors de la déshydratation, ce qui empêche la formation de fissure à l'interface SBA-aérogel. L'absence de fissure sera un paramètre important lors de l'utilisation commerciale de matériaux comme super-isolants.

## VI. Conclusions

Un protocole Wet-STEM spécifique a été développé dans l'ESEM pour caractériser une suspension organo-minérale complexe. Ce protocole a été utilisé pour étudier une suspension aqueuse composée d'un latex SBA, deux tensioactifs différents (Triton ou XPCAS 803) et des particules d'aérogel de silice hydrophobes. Nous avons réalisé une caractérisation quantitative et statistique à l'échelle nanométrique de (i) une suspension de latex dans l'eau (ii) des interactions latex-tensioactif (iii) la formation d'un film *in situ* sous contrôle de la déshydratation et (iv) la microstructure d'un système ternaire.

Des mesures statistiques ont été effectuées pour quantifier les dimensions des particules, leur morphologie, la distance entre centroïdes et la compacité des échantillons. Quelques schémas expliquant les comportements des tensioactifs Triton ou XPCAS 803 ont été proposés pour montrer l'influence de celui-ci sur les particules de latex ou d'aérogel.

Nous avons proposé des mécanismes pour la formation du film de SBA, impliquant des déplacements verticaux du triton. Des motifs différents ont été observés à l'échelle nanométrique à l'état sec : un film de SBA recouvert d'un motif de Triton, ou une structure en nid d'abeille induite par le XPCAS 803. Ces observations nanométriques sont à prendre en compte pour modéliser les propriétés du matériau et donnent des explications à ses propriétés fonctionnelles.

Quel que soit le tensioactif utilisé –Triton ou XPCAS 803- une suspension homogène de SBA-aérogel a été obtenue. Avec le triton, nous avons analysé les liaisons possibles entre les particules de SBA et les aérogels (SBA-T-T-A), incluant deux molécules de Triton. De telles liaisons semblent être trop faibles pour compenser les forces capillaires lors de la déshydratation de l'échantillon et mène à des fissures localisées. Ceci sera un paramètre déterminant si une coalescence des fissures a lieu dans le matériau composite sec.

Avec le XPCAS 803, qui possède deux branches de différentes longueurs contenant des groupements hydrophobes, une seule molécule peut lier les particules de SBA avec les aérogels (SBA-X-A) . Grâce à cette configuration, la grande molécule de XPCAS 803 semble avoir une capacité d'étirement et ce lien ne semble pas sensible aux forces capillaires lors de la déshydratation.

Les observations et analyses réalisées ci-dessus permettront d'analyser et comprendre les difficultés d'élaboration du composite opacifié avec SiC dans les mêmes proportions que celle présentées ci-dessus. La compréhension des mécanismes permettra d'adapter les proportions des différentes phases – liant et tensioactif – nécessaire à la mise en forme du composite opacifié.

Ces informations obtenues avec cette technique sont et seront d'une aide intéressante pour créer les matériaux pour la super insulation et un guide important pour la formulation de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

## VII. Références

1. M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, and S.J.Ram, *image processing with ImageJ*. biophotonics international, 2004. **11**(7): p. 36-42.
2. [http://fiji.sc/Trainable\\_Weka\\_Segmentation](http://fiji.sc/Trainable_Weka_Segmentation).
3. Jenny Faucheu, et al., *Latex imaging by environmental STEM : Application to the study of the surfactant outcome in hybrid alkyd/acrylate systems*. Langmuir, 2009. **25**: p. 10251-10258.
4. M.A. Winnik, *latex film formation*. colloid and interface science, 1997. **2**: p. 192-199.
5. Yaqiu Zhao and M. W.Urban, *Phase separation and surfactant stratification in Styrene/n-Butyl Acrylate Copolymer and Latex Blen Films*. macromolecules, 2000. **33**: p. 2184-2191.
6. Y., O., *Polymer-based Admixtures*. cement and concrete composites, 1998. **20**: p. 189-212.
7. A.Malchère, G.Foray, and L.Joly-Pottuz, *Latex-cement composites, combined wet STEM and dry STEM in ESEM for nanostructure characterization*, in *13th European Inter-regional Conference on Ceramics*. 2012.
8. Sai S. Prakash, *Silica aerogel films at ambient pressure*. non crystalline solids, 1995. **190**: p. 264-275.
9. T.S. Kim, T. Konno, and R.H. Dauskardt, *surfactant-controlled damage evolution during chemical mechanical planarization of nanoporous films*. acta materialia, 2009. **57**: p. 4687-4696.

## Chapitre VI : Caractérisations de composites super-isolants

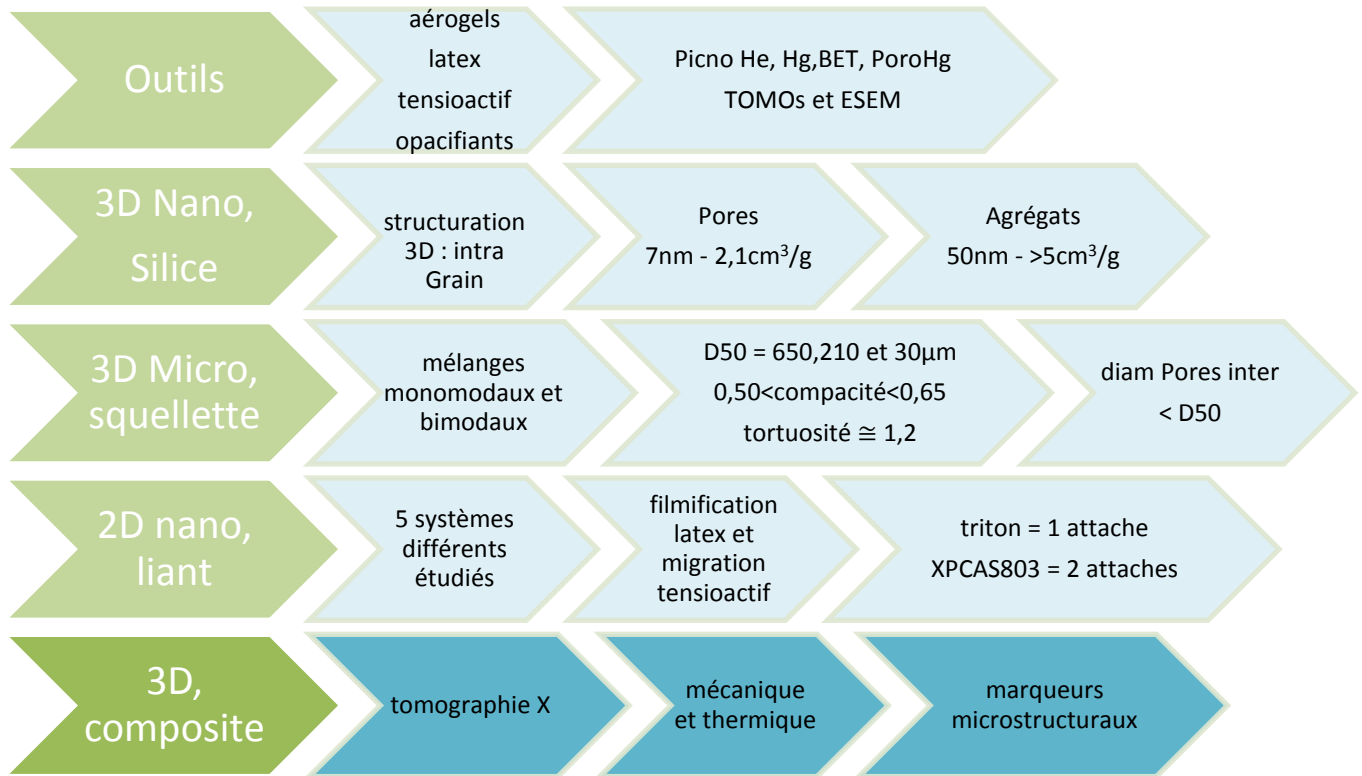
---



## Contenu

I.	Matériaux et techniques .....	157
I.1	Matériaux .....	157
I.2	Techniques.....	157
II.	Caractérisation microstructurale par tomographie aux rayons X.....	158
II.1	Acquisition et analyse d'un tomogramme de matériau lianté.....	158
II.1.1	Choix du tomographe.....	158
II.1.2	Traitement numérique spécifique pour observer 3 phases : grain + pore + liant 160	
II.2	Analyse des coupes tomographiques composite REFERENCE .....	160
II.2.1	Empilement granulaire .....	160
II.2.2	Le système liant : SBA + tensioactif .....	162
II.3	Analyse des coupes tomographiques de composites INNOVANTS.....	166
II.3.1	Surfactant siloxane .....	166
II.3.2	Aérogel opacifié.....	168
III.	Propriétés mécaniques des composites.....	169
III.1	Etude de la porosité et des propriétés mécaniques des composites liantés à l'échelle nanométrique 169	
III.1.1	Volumes poreux des liantés en porosimétrie Hg .....	169
III.1.2	La constante K déchargement sur les liantés .....	171
III.2	Propriétés mécaniques macroscopiques .....	173
III.2.1	Formulation de référence.....	175
III.2.2	Formulations innovantes.....	175
IV.	Conductivité thermique des barreaux de composite.....	176
IV.1	Formulations de référence .....	176
IV.2	Formulations innovantes.....	177
IV.3	Pertinence des modèles d'homogénéisation pour formuler .....	177
V.	Synthèse sur les différentes formulations. Relation microstructure/ propriétés.....	179
V.1	Synthèse des résultats.....	179
V.2	Critères pertinents.....	180
VI.	Conclusion .....	180

# Caractérisation de composites super isolants



Nous avons mis en évidence le manque d'outils pour décrire la porosité des composites super-isolants dans le chapitre I, et proposé des protocoles pour chaque technique dans le chapitre II. Nous avons entrepris une caractérisation physique multi échelles en nous focalisant tout d'abord sur les aérogels de silice, et plus particulièrement l'échelle nanométrique au chapitre III. Des marqueurs ont été proposés pour décrire les volumes poreux de l'INTRA grain, leur morphologie et leur distribution en taille. Ceci a été réalisé en couplant des techniques globales et locales. Fort des caractéristiques connues sur l'INTRA grain, nous avons porté notre attention sur l'INTER grain, dans le chapitre IV. Des caractéristiques détaillées ont été mesurées sur les phases pore et grain : distribution en taille, granulométrie, tortuosité, compacité mais surtout d50 de l'empilement granulaire. Nous avons démontré ainsi l'intérêt d'exprimer la conductivité globale en fonction de la compacité en aérogels. Ainsi à l'échelle de l'empilement granulaire, pour des matériaux nano-structurés à l'identique, la compacité et le d50 des pores sont des paramètres majeurs pour assurer l'efficacité thermique. L'homogénéité en 3D des composites liantés étant un verrou technologique dans la formulation de ces matériaux, nous avons construit un outil pour étudier les interactions ternaires entre Aérogel / Liant et Surfactant aux échelles nanométrique et micronique. Le protocole d'analyse développé en ESEM WET STEM a conduit à proposer des mécanismes de fonctionnement

du liantage. Il est maintenant nécessaire de se placer à l'échelle du composite en service et de caractériser sa microstructure et ses propriétés d'usage mécanique et thermique.

## I. Matériaux et techniques

### I.1 Matériaux

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à caractériser chaque phase des composites élaborés : son squelette granulaire, son réseau poreux mais aussi la répartition volumique du liant. Comme dans les chapitres précédents, nous étudions deux formulations de référence et des formulations innovantes.

Pour mémoire, les formulations de référence sont en tous points similaires et se distinguent uniquement par la taille et la nature du tensioactif utilisé. Le squelette granulaire employé est bimodal (10-12 et inf100) avec un rapport massique 60/40, le liant est un latex de taille nanométrique (SBA) en suspension. Le premier tensioactif est nanométrique (Triton), tandis que le second a une structure complexe et une forte masse molaire (XPCAS803).

Les formulations innovantes correspondent à deux voies d'optimisation envisagées, l'une ciblant une diminution de la conduction solide, l'autre de la conduction radiative. La première consiste à employer un surfactant base silicone (BYK 302 polyether siloxane), dont la molécule est facilement modifiable ; l'autre consiste à employer un aérogel opacifié en intra granulaire lors de la synthèse sol-gel.

### I.2 Techniques

Les techniques de caractérisation des propriétés fonctionnelles ont été présentées en détail dans le chapitre II. Les choix spécifiques de mise en forme et de géométrie d'éprouvette ont permis d'acquérir les propriétés physiques, thermiques puis mécaniques sur un ensemble d'éprouvettes.

Ce chapitre ne décrit pas les procédures et techniques relatives à l'acquisition et à l'analyse des tomogrammes qui sont disponibles dans le chapitre IV sur les empilements granulaires. Certains résultats d'analyses de ce chapitre, notamment ceux sur le mélange granulaire non lianté, seront rappelés pour étayer la discussion.

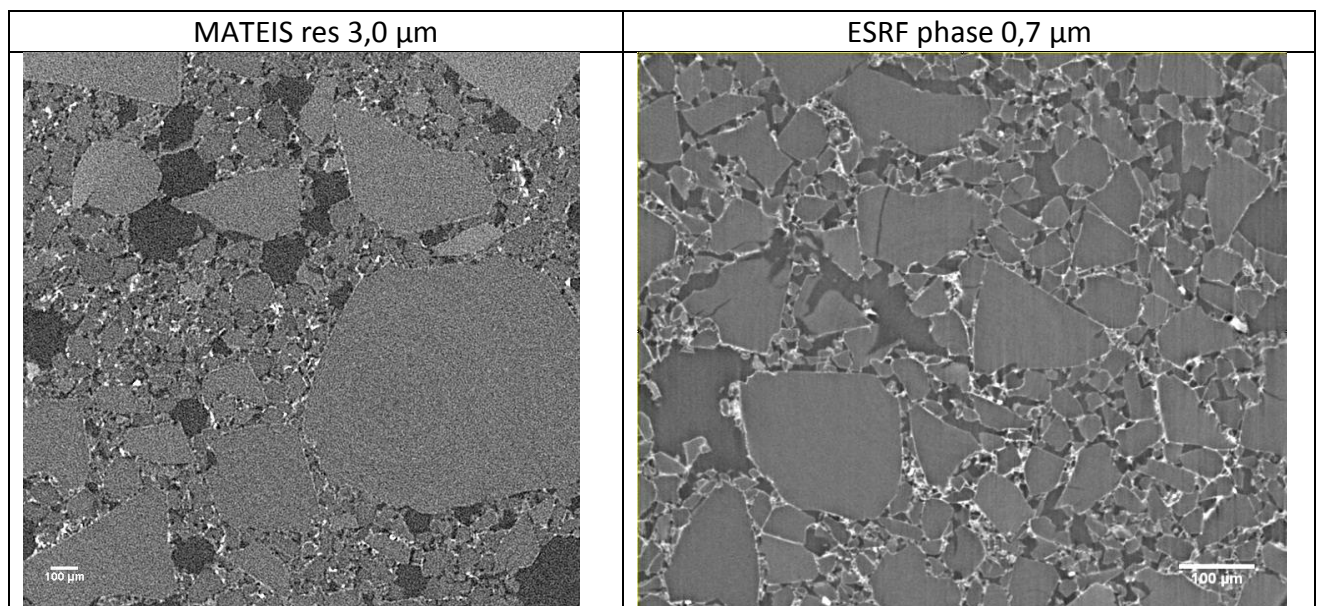
## II. Caractérisation microstructurale par tomographie aux rayons X

Les observations au tomographe aux rayons X ont été effectuées soit sur le tomographe de MATEIS soit à l'ESRF avec le rayonnement synchrotron afin d'avoir toujours le meilleur compromis entre volume d'échantillon analysé et résolution des détails observés. Nous commencerons par étudier les empilements granulaires puis nous analyserons la phase liante. En introduction, nous qualifierons les conditions d'analyse utilisées pour la phase « liant ».

### II.1 Acquisition et analyse d'un tomogramme de matériau lianté

#### II.1.1 Choix du tomographe

Les niveaux de gris observés sont directement associables aux trois constituants présents. Le liant, caractérisé par un niveau de gris proche ou égal à 255 (blanc), est situé dans les espaces inter grains, et n'a pas intrudé les grains. Afin d'évaluer les possibilités offertes par les deux tomographes et les conditions spécifiques d'analyse, un même échantillon est caractérisé sur les deux sites à 3 et 0,7  $\mu\text{m}$  de résolution (Figure 1).



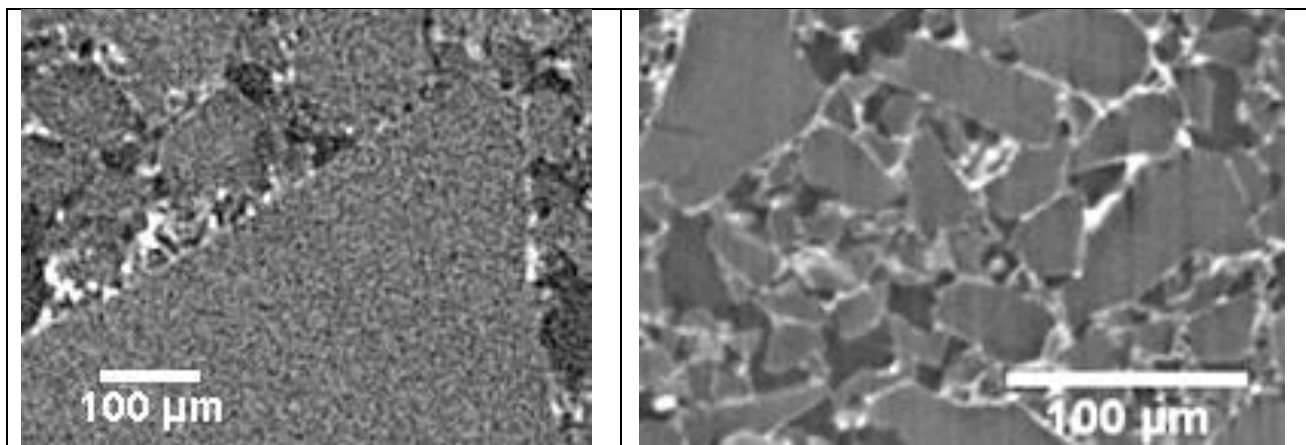


Figure 1 : échantillon : SBA-X composite aérogel de silice avec liant et tensioactif. Coupes tomographiques. A gauche : MATEIS résolution 3,0  $\mu\text{m}$ , à droite : ESRF résolution 0,7  $\mu\text{m}$ .

Sur la coupe 1a, obtenue à MATEIS, la distribution en taille du squelette d'aérogel ainsi que celle du réseau poreux inter granulaire sont conformes aux données de la formulation SBA-X. La résolution du tomographe de MATEIS fixée à 3  $\mu\text{m}$  est par contre trop faible pour observer finement le liant et sa texture mais elle décrit correctement sa localisation en frontière des grains dans les pores (1b).

La résolution de 0,7  $\mu\text{m}$  du tomographe ESRF-ID19 et la reconstruction en phase donne accès à la texture hétérogène et à l'architecture fine du liant (1d). Par contre le volume élémentaire observé est trop petit pour contenir les gros grains d'aérogels ( $d_{50}$  10-12 : 700  $\mu\text{m}$ ) et leur environnement.

Pour étudier le composite dans son ensemble, il est donc nécessaire de coupler les résultats obtenus par les deux appareils. Par conséquent, chaque tomogramme décrit sera systématiquement associé aux conditions d'analyse (nom du tomographe, contraste de phase si utilisé et intensité du faisceau).



### **II.1.2 Traitement numérique spécifique pour observer 3 phases : grain + pore + liant**

Nous prendrons comme exemple la formulation SBA triton (SBA-T) pour décrire ce traitement numérique. L'image brute en niveau de gris (a) et l'image segmentée (b) sont présentées sur la Figure 2.

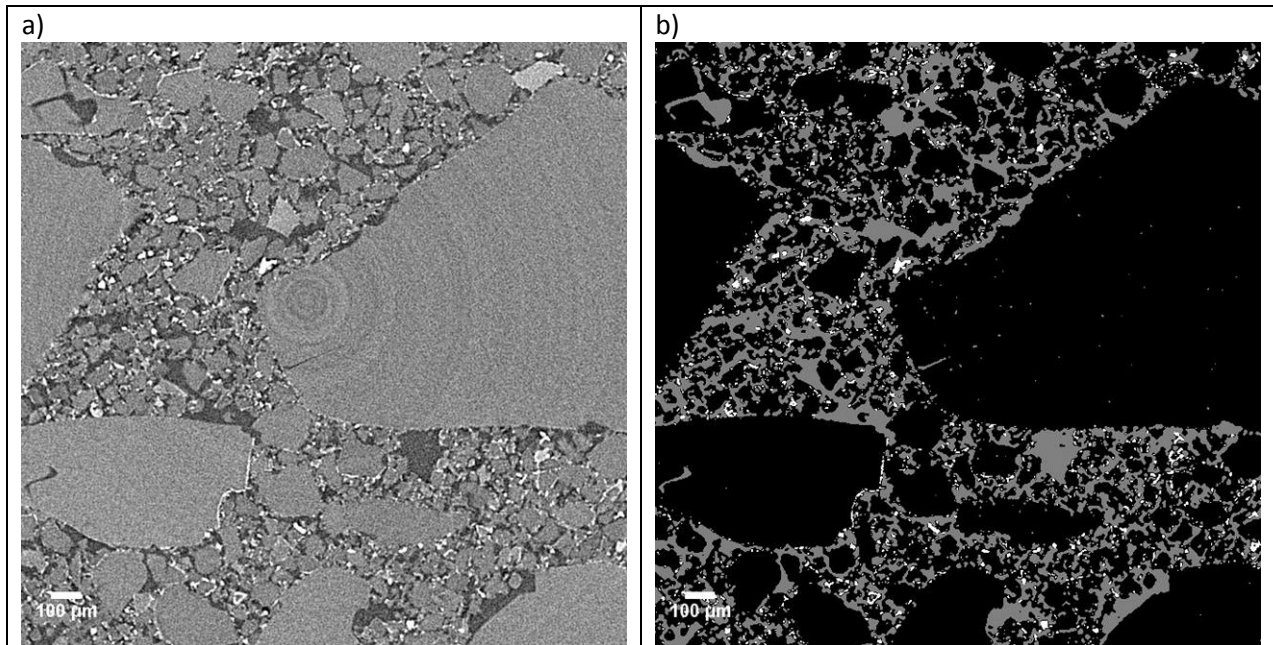


Figure 2 : Tomographe Mateis. Formulation : SBA-triton-aérogel, résolution 2.2  $\mu\text{m}$ , gauche -coupe tomographique en niveaux de gris, droite-tomogramme après traitement.

Quatre étapes successives sont nécessaires pour des images contenant trois phases que l'on souhaite distinguer. Le seuillage est effectué sur les deux phases les plus faciles à isoler par leur histogramme en niveau de gris : le liant organique et les pores inter granulaires. Le premier seuillage s'effectue sur le niveau de gris 255 relatif au liant. Nous obtenons ainsi un volume référencé 1 correspondant au liant. Un second seuillage est réalisé sur le niveau de gris proche de 0. Nous obtenons le volume 2 caractéristique des pores inter granulaires. Les grains d'aérogel sont obtenus comme un volume 3 complémentaire des deux précédents.

Afin d'avoir le volume résultat en niveaux de gris, on ramène à 128 (255 initialement) le niveau de gris des pores du volume 2, puis les volumes 1, 2 modifiés et 3 sont additionnés. L'une des coupes de ce volume '3 phases' simplifié est présentée sur la figure 2b. Il est maintenant possible de visualiser ou de caractériser une ou plusieurs des phases du composite.

## **II.2 Analyse des coupes tomographiques composite REFERENCE**

### **II.2.1 Empilement granulaire**

L'intervalle de pression de compression ou les piliers de flambement représentés sur la Figure 3 sont identiques mais les volumes concernés sont plus importants pour SBA-T, donc le nombre de pores est plus élevé pour SBA-T que pour SBA-X.

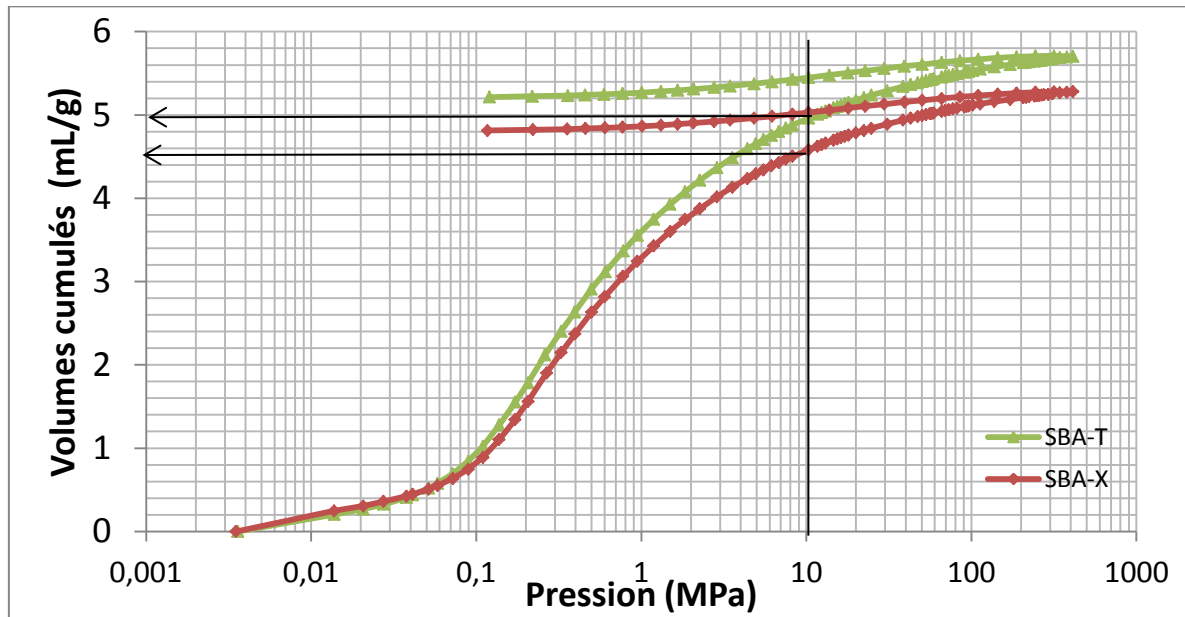


Figure 3 : Porogramme des deux échantillons de composites liantés.

Qualitativement, les tomogrammes des deux formulations de référence (Figure 4) mettent en évidence deux tailles de grains, avec un rapport de l'ordre de 10. On retrouve bien les deux grandes classes d'aérogels, utilisées pour la formulation des composites de référence : inf100 et 10-12.

Les pores en présence de SBA-T sur la Figure 4 sont petits (inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ ), anguleux et nombreux, alors que ceux en présence du XPCAS sont plus grands de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$  et sphériques. Nous vérifierons par la suite si les propriétés mécaniques et les modes de rupture sont influencés par la morphologie des défauts d'empilement que représentent ces pores INTER granulaires.

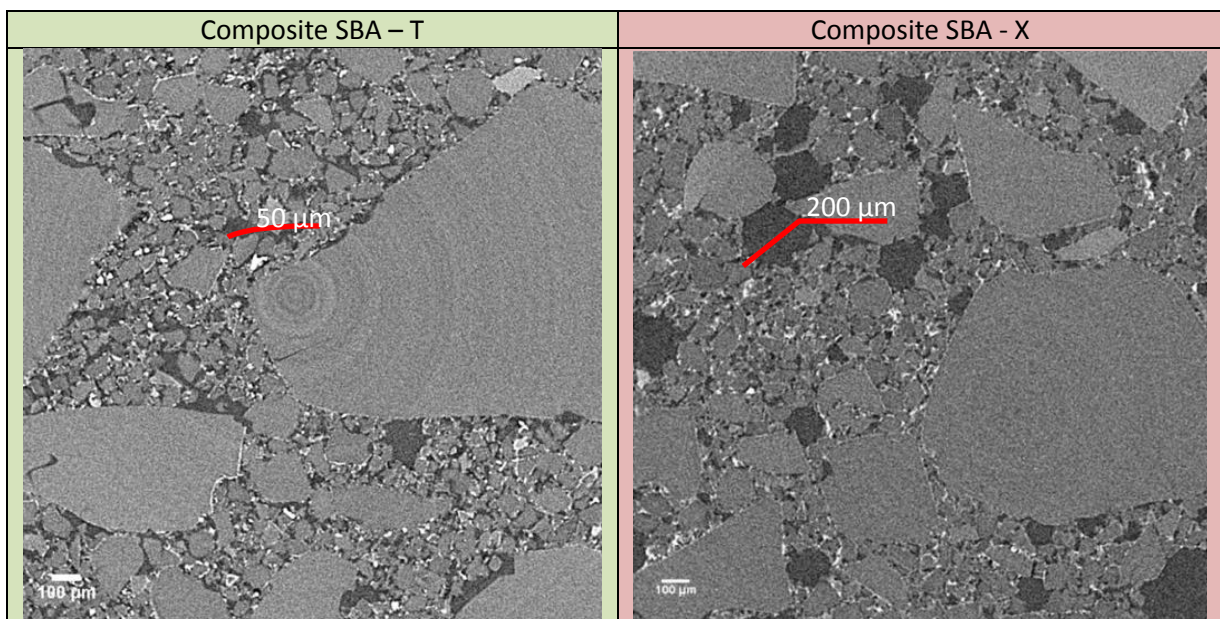


Figure 4 : tomogrammes aux rayons X, résolution 2.2  $\mu\text{m}$ . gauche : Formulation SBA-triton-aérogel, droite : SBA-XPCAS803-aérogel.



L'analyse numérique des tomogrammes des composites liantés, permet d'extraire des paramètres microstructuraux tels que la compacité en grain et son complément la porosité INTER grains. Ces marqueurs sont résumés sur les deux premières lignes du Tableau 1, et associés aux données matériaux ( $\rho$  et fraction massique de liant). Ce tableau indique également pour mémoire les caractéristiques obtenues sur l'empilement granulaire non lianté en ligne 3. En groupant ces informations, nous pouvons calculer le gain relatif de compacité dû au liantage (élaboration, mise en œuvre et séchage).

$$\Delta C/C = \frac{\text{compacité des grains dans composite} - \text{compacité des grains dans empilement}}{\text{compacité des grains dans empilement}}$$

Quantitativement, les valeurs de compacité confirment que SBA-X (88 %) est plus compact en aérogel que SBA-T (80 %) et donc théoriquement aura la conductivité la plus faible.

Le comparatif composite lianté / empilement granulaire indique que le liantage amène un gain relatif conséquent en compacité : +23 % et +35 % respectivement pour SBA-T et SBA-X.

Ceci indique une diminution de la porosité inter granulaire. Quatre mécanismes peuvent l'expliquer : la rupture fragile des grains d'aérogel lors de l'homogénéisation grain/liant, la compaction du composite lors de la mise en œuvre par moulage sous pression, le retrait des éprouvettes lors du séchage, le confinement de certains grains d'aérogel par une enveloppe de liant.

La compacité en grain mesurée par tomographie est cohérente avec les informations obtenues en élaboration : le retrait linéique et volumique est plus fort sur le composite SBA-X. 24 h après l'élaboration, la quantité d'aérogel dans la formulation SBA-X est supérieure de 10 % à celle observée sur SBA-T. Les fractions volumiques de liant sont similaires mais leur organisation microstructurale est certainement différente vu les retraits mesurés.

	Echantillon	Volume poro Hg (cm <sup>3</sup> /g)	D50 pores (µm)	Compacité en grain tomographie	Porosité IG (dont liant)	Fv liant au centre	ΔC/C	Masse aérogel /vol éprouvette sec kg/m <sup>3</sup>	Fraction massique liant sec
LIANTE REFERENCE	Composite SBA-T	5,69	100	0,80	0,20	0,03	- 23%	116	11,1
	Composite SBA-X	5,25	150	0,88	0,12	0,02	- 35%	135	11,5
EMPILEMENT Non lianté	10-12 + inf100	5,70		0,65	0,35	0,00		112	

Tableau 1 : porosité inter granulaire et fraction volumique de liant

## II.2.2 Le système liant : SBA + tensioactif

Lors de l'élaboration, le composite granulaire, de consistance terre humide, est comprimé pour former des éprouvettes suivant l'axe Z. Immédiatement après compression, les éprouvettes sont démoulées et la perte de masse indique un séchage sur 24 h. Les échantillons de 2x1,1x1,1 mm<sup>3</sup> sont prélevés au centre des éprouvettes pour les acquisitions en tomographie, comme l'indique la Figure 5.

Les images seuillées sur le liant, que l'on peut voir sur la Figure 7, nous permettent de remonter aux fractions volumiques, à la granulométrie, à la texture en 3D du liant ainsi qu'à sa tortuosité dans les trois directions de l'espace, comme cela a été présenté dans le chapitre 4.

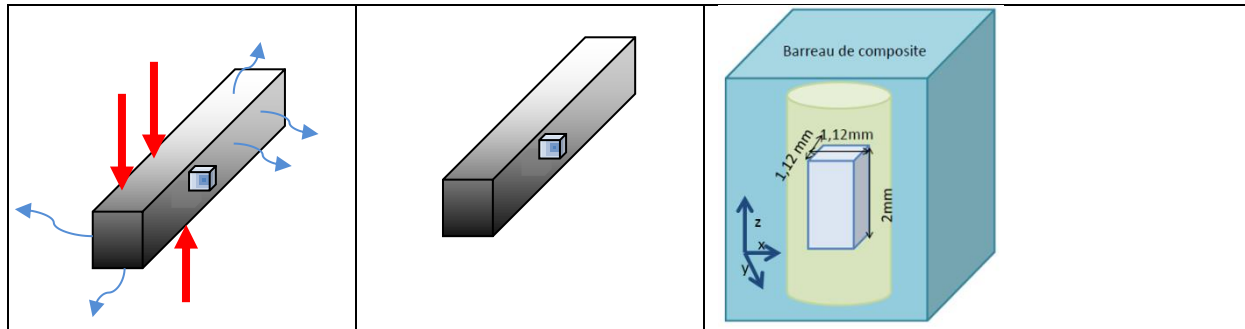


Figure 5 : prélèvement de l'échantillon et directions de mesure des tortuosités

Sur les images en niveau de gris (Figure 6), la répartition du liant semble homogène dans le volume inter granulaire mais préférentiellement sur la surface des grains d'aérogel. Aucun agglomérat de liant n'est observé pour ces formulations à cette résolution.

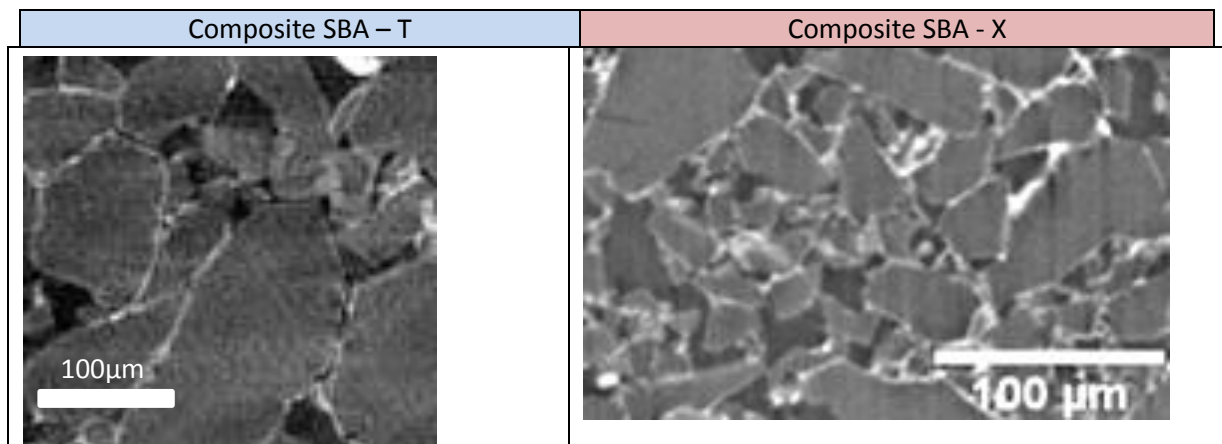


Figure 6 : ESRF résolution 0.7  $\mu\text{m}$  composite aérogel de silice avec liant et tensioactif. Coupe tomographique. A gauche SBA-T (barre d'échelle= 100  $\mu\text{m}$ ), à droite : SBA-X.

Les tomogrammes des deux formulations en Figure 4 montrent la différence de tailles de pores dans les deux composites. Les pores sont de plus petite taille dans SBA-T. De même, l'épaisseur de liant est plus fine que pour SBA-X comme on peut le voir sur la Figure 6.

Qualitativement, sur les coupes de la Figure 6 on caractérise la localisation du liant qui est uniquement présent dans la porosité INTER Grain. Le liant peut se situer (i) à l'interface entre des grains d'aérogels en remplissage continu, (ii) en recouvrement partiel de l'interface entre grain et pore, (iii) en enrobage complet sur certains petits grains, (iv) en pontage ponctuel entre deux grains, (v) en agglomérat isolé dans un pore (jamais observé à cette résolution).

En 3D, un seuillage sur le liant seul permet de visualiser uniquement cette phase, et de caractériser en volume la morphologie 3D du liant au centre d'une éprouvette (Figure 7). A cette résolution, la superposition de toutes les coupes (1000 tranches de 3  $\mu\text{m}$ ) ne met pas en évidence de motif d'arrangement répétitif.

Quantitativement, les proportions observées sont très proches (Tableau 1) pour les deux liants, mais les fractions volumiques faibles pourraient être symptomatiques d'une localisation préférentielle du liant près des surfaces de séchage. Des mesures (sur des prélèvements au bord et au cœur d'éprouvettes) par exemple par ATD-ATG ou MEB devraient apporter une confirmation.

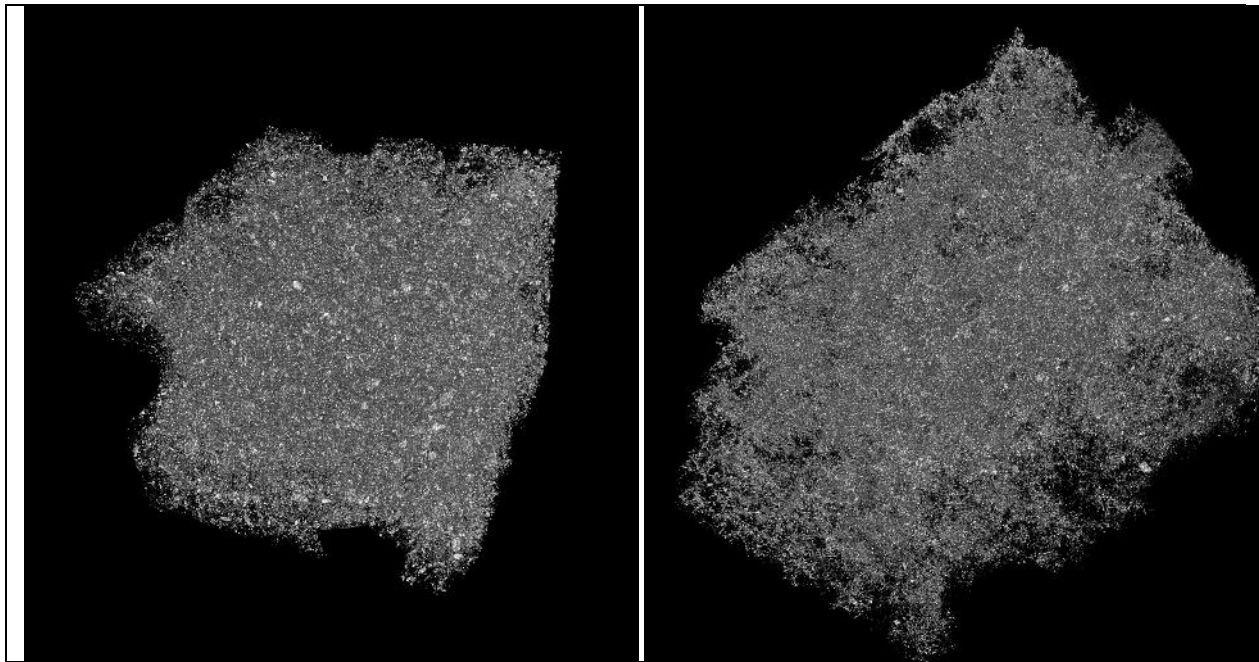
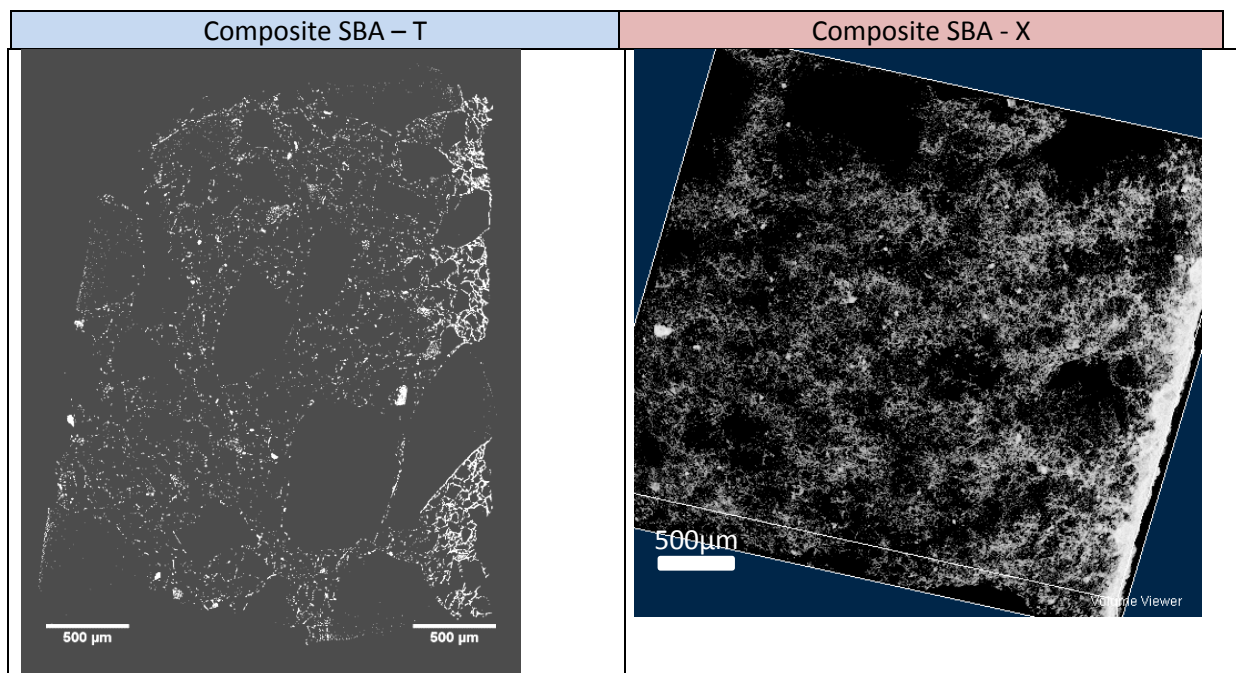
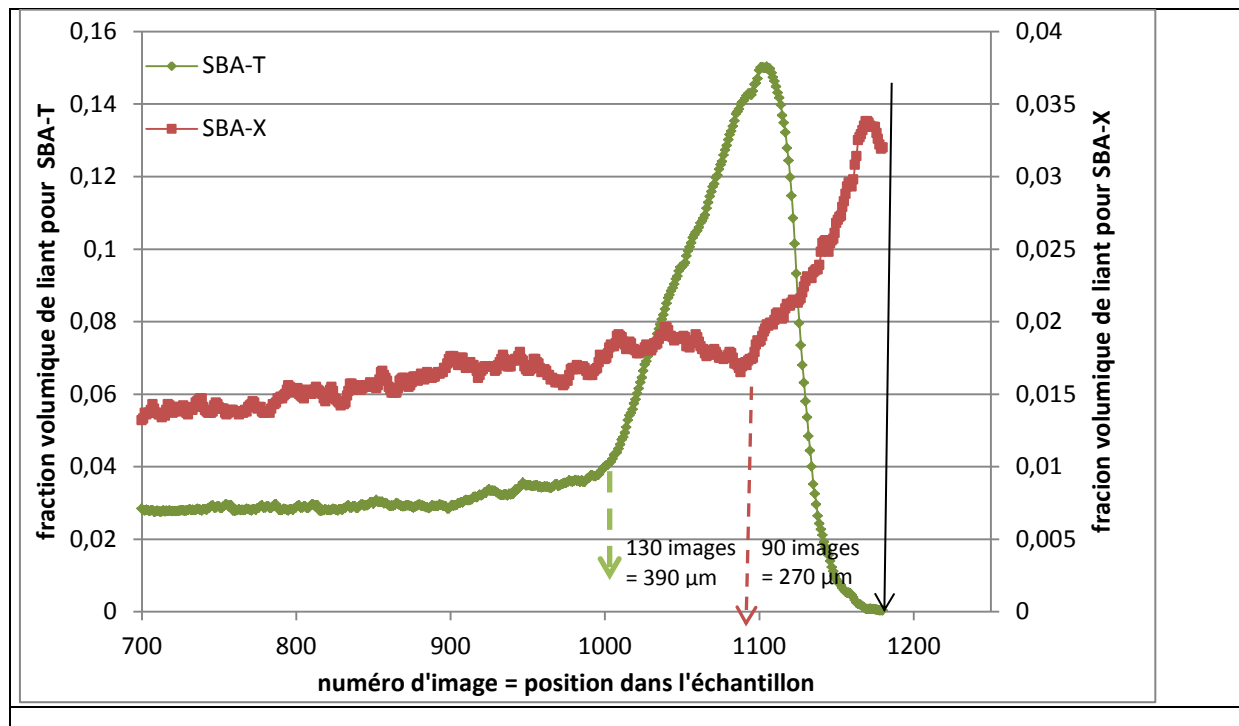


Figure 7 : A Mateis, tomogrammes seuillés uniquement sur le liant. A gauche : SBA-T résolution 3  $\mu\text{m}$  , A droite : SBA-X résolution 3 $\mu\text{m}$

La Figure 8 confirme une concentration différente en surface de l'échantillon. On a prélevé sur le volume acquis en tomographie, un second volume de quelques dizaines de tranches. A partir de cette surface externe de l'éprouvette, un réseau de capillaires semble percoler sur quelques centaines de microns vers l'intérieur de l'échantillon. La profondeur de percolation est de 390  $\mu\text{m}$  pour SBA-T et 270  $\mu\text{m}$  pour SBA-X. Dans le cas de SBA-X le film de liant en surface est plus épais et homogène (Figure 8).





Une analyse du nombre d'objets non connectés, dans la phase liante sur les volumes de la figure 6, dénombre plus de 32700 éléments. Ceci confirme que le liant est pour partie discontinu, et forme des ponts localement entre les grains d'aérogel. Ce schéma est très favorable à une faible conductivité thermique du composite, puisque le liant a une conductivité environ 15 fois plus grande que celle des aérogels.

Les éléments sur la taille du liant obtenus par croissance de grains sur les plus gros éléments du volume montrent que SBA-T n'a pas d'élément supérieur à 100 µm alors que SBA-X comporte plusieurs éléments plus grands que 150 µm.

### II.2.2.1 Comparaison avec les proportions initiales dans la gâchée

Les tomogrammes obtenus nous permettent de quantifier les proportions de chaque phase. Il est donc possible de vérifier si ces proportions du composite final sec sont en accord avec les proportions théorique des formulations. En comparant les deux dernières lignes du Tableau 2, on peut confirmer que les deux modes de détermination de la compacité en grains (massique et tomographie X) sont cohérents.

Echantillon	SBA Triton Aérogel	SBA XPCAS 803 Aérogel
Rapport massique liquide/solide	1,89	1,98
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) à l'état frais	0,339	0,333
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) à l'état sec	0,149	0,163
Retrait volumique (DV/V %)	5%	9%
Porosité totale estimée	83%	85%
Compacité en aérogel (pesée)	0,79	0,89
Compacité en aérogel (tomoX)	0,80	0,88

Tableau 2 : proportions dans la gâchée

Le Tableau 3 présente des résultats de tortuosité du liant qui, nous le rappelons, forme une phase discontinue dans le matériau. Quels que soient l'échantillon et le nombre de voisins considérés, la tortuosité est légèrement différente dans une direction par rapport aux deux autres. Cette direction est par ailleurs toujours la plus grande direction de moulage des éprouvettes. On peut donc dire que le liant est faiblement orienté.

Cette orientation induit une tortuosité plus forte parallèlement au flux de chaleur pour le SBA-X. La tendance est inversée et moins significative pour le SBA-T qui a une tortuosité plus faible dans le sens du flux de chaleur. Les super-isolants à base de mats (fibres non tissées immergées dans une suspension sol gel puis séché) appuient leurs formulations sur de tels gradients : connectivité forte et tortuosité faible sur le plan perpendiculaire au flux pour assurer la tenue mécanique et connectivité faible et tortuosité forte dans le sens du flux de chaleur pour limiter la conductivité thermique.

échantillon	SBA-Triton Rs 3 $\mu$ m	SBA-Triton Rs 0,56 $\mu$ m	SBA-XPCAS803 Rs 3 $\mu$ m	SBA-XPCAS803 Rs 0,56 $\mu$ m	SBA-BYK Rs 0,56 $\mu$ m
tortuosité moy x	1,43	1,45	1,30	1,36	2,28
tortuosité moy y	1,32	1,39	1,73	1,47	1,63
tortuosité moy z	1,58	1,45	1,50	1,35	1,89
$\Delta$ tortuosité	0,24	0,06	0,33	0,11	0,33

Tableau 3 : tortuosités du liant mesurées dans les 3 directions sur deux échantillons différents avec deux résolutions différentes

De façon comparative entre les échantillons de différentes formulations, les tortuosités sont comparables entre SBA-T et le SBA-X.

## II.3 Analyse des coupes tomographiques de composites INNOVANTS

### II.3.1 Surfactant siloxane

La première variante de formulation en vue d'obtenir un matériau plus performant est le changement de tensioactif. On peut voir les tomogrammes de la formulation SBA-BYK sur la Figure 9.



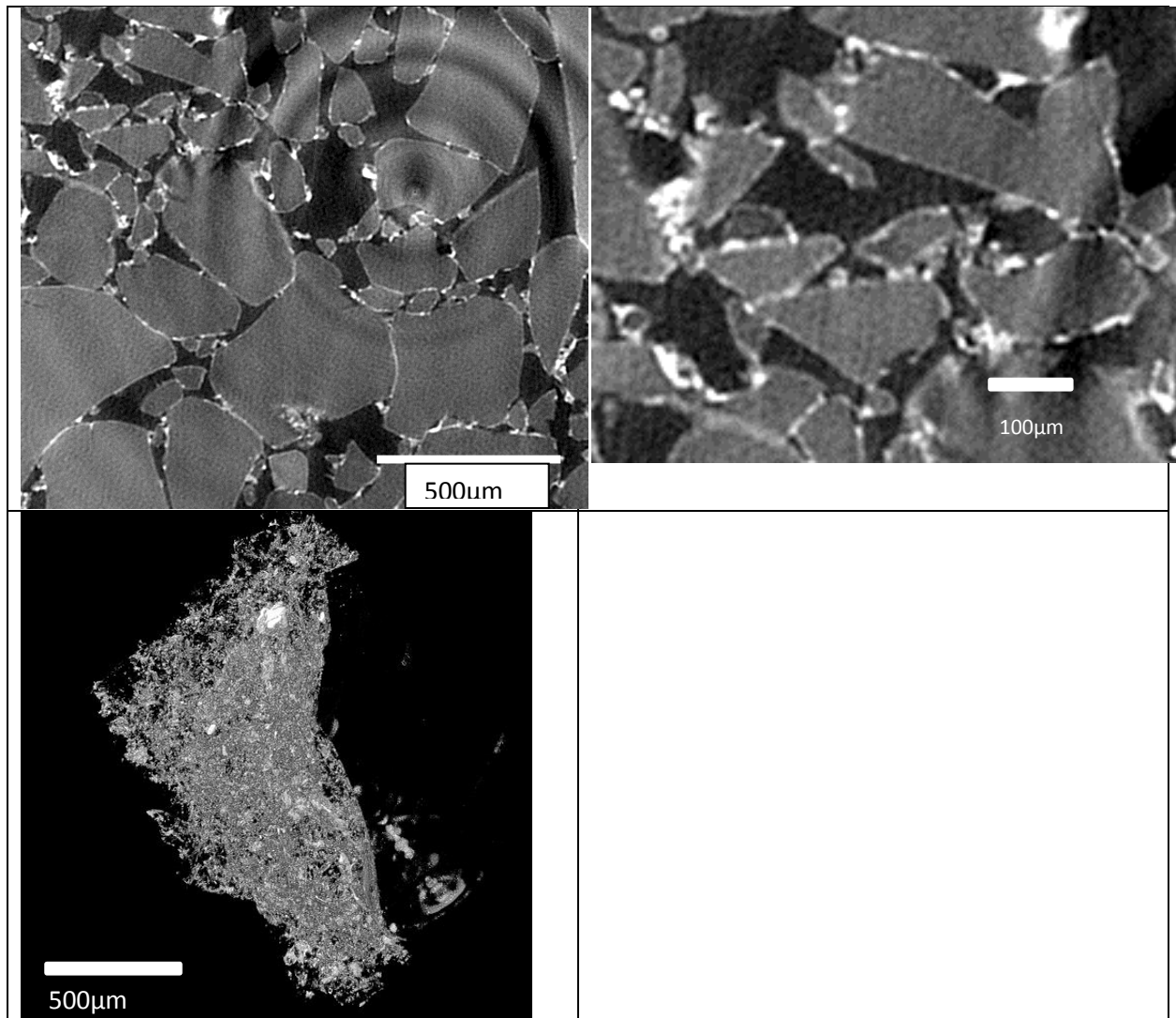


Figure 9 : tomogrammes de SBA-BYK et observation du liant en 3D dans cette formulation. Un tomogramme en niveau de gris ( $R_s$  0,56  $\mu\text{m}$ ), puis un zoom sur ce tomogramme, et la représentation 3D du volume en seuillant sur le liant uniquement.

Une coupe présentée sur la gauche de la Figure 9 montre une répartition homogène du liant autour des grains d'aérogels. Il y a des agglomérats de liant de quelques  $\mu\text{m}$  partant des grains. Quelques grands pores (200  $\mu\text{m}$ ) sont présents dans le composite. La compacité des grains dans le composite SBA-BYK ainsi que la fraction volumique de liant sont présentées dans le Tableau 4. La compacité est plus élevée que dans l'empilement sans liant et est du même ordre que la compacité pour le composite SBA-T (et reste inférieure à la compacité de SBA-X). La fraction volumique de liant est cohérente avec celle mesurée sur les autres formulations.

	Echantillon	Compacité en grain tomographie	Porosité IG (dont liant)	Fv liant	$\Delta C/C$	Masse aérogel/vol éprouvette sec kg/m <sup>3</sup>
EMPILEMENT SEUL	10-12 + inf100	0,65	0,35	0,00		112
EMPILEMENT LIANTE INNOVANT	Composite SBA-BYK	0,81	0,19	0,02	- 25%	

Tableau 4 : porosité inter granulaire et fraction volumique de liant

### II.3.2 Aérogel opacifié

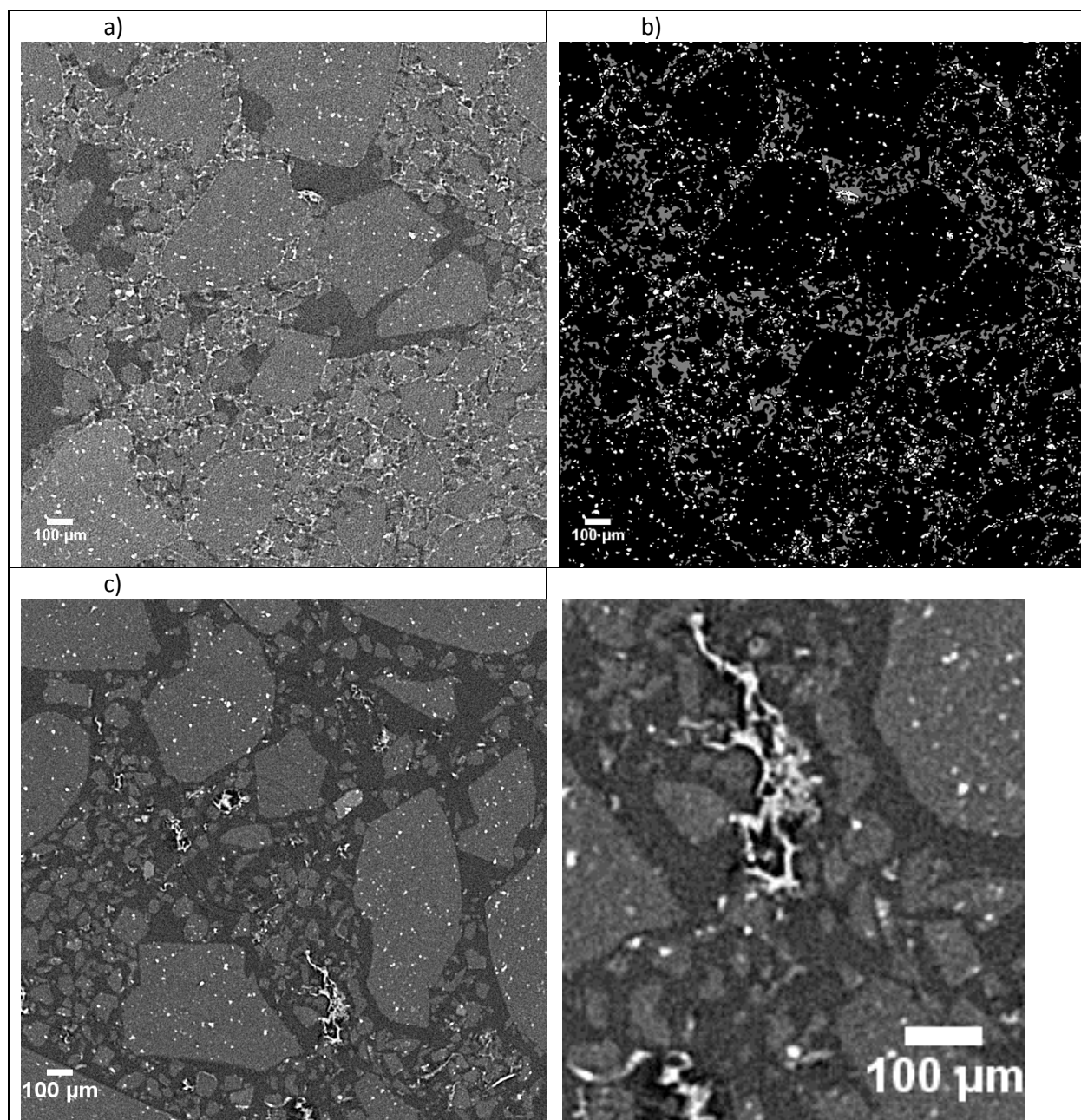


Figure 10 : Formulation : SBA-X-AérogelSiC, résolution 3 µm, tomographe MATEIS. a) tomogramme en niveau de gris, b) tomogramme seuillé, c) tomogramme d'une gâchée sans cohésion granulaire, d) détail de c).



Une série de composite lianté SBA-X a été réalisée avec des aérogels contenant des particules de SiC en position INTRA-granulaire ; ces aérogels opacifiés ont été caractérisés dans le chapitre IV.

Le SiC absorbe beaucoup les rayons X, tout comme le liant. Ces deux matériaux ne sont pas différenciables par leur niveau de gris (Figure 10a). Par contre, leur morphologie est spécifique : le SiC est sphérique et sa gaussienne de taille est centrée sur 5  $\mu\text{m}$ , alors que le liant est bien plus petit en taille et son facteur de forme très différent de 1. Il est donc possible d'isoler l'opacifiant sur les images en utilisant l'histogramme en niveau de gris, associé à un filtre en taille de particule.

La Figure 10 montre une coupe reconstruite d'un échantillon lianté et opacifié et son seuillage. La distribution des grains de SiC est manifestement assez homogène, comme déjà observé au chapitre IV sur les grains non liantés.

#### **Problème de prise de gâchée avec SiC**

La tomographie aux rayons X nous permet d'étudier l'origine d'un problème de prise de gâchée lors de l'élaboration des formulations SBA-X-SiC. En effet, la substitution directe de l'aérogel opacifié dans la formulation de référence ne permet pas d'obtenir un matériau granulaire avec assez de cohésion pour être mis en forme. La formulation de référence triton ne présente pas ce manque de cohésion.

Le volume acquis avec le nouveau tomographe rayons X du laboratoire MATEIS, et plus particulièrement la coupe présentée en Figure 10c apporte des éléments de réponse : le latex est aggloméré en pelotes et localisé au centre des porosités. En l'absence de contact avec les surfaces des grains d'aérogels, il ne contribue pas à la cohésion du composite. Il semblerait que le XPCAS ne soit pas en mesure de s'accrocher sur la surface des grains opacifiés, ou que les particules d'opacifiants SiC libres dans les porosités possède une forte affinité pour le surfactant X et attirent le surfactant.

Cette première approche devra être complétée par une analyse de SBA-X-SiC et SBA-X-SiC-Aérogel à l'ESEM Wet-STEM afin d'observer et comprendre le mécanisme mais aussi d'évaluer si un surdosage en surfactant serait pertinent. Par manque de temps, cette étude n'a pas pu être menée dans le cadre de ce travail de thèse.

### **III. Propriétés mécaniques des composites**

#### **III.1 Etude de la porosité et des propriétés mécaniques des composites liantés à l'échelle nanométrique**

##### **III.1.1 Volumes poreux des liantés en porosimétrie Hg**

Quelques soit le tensioactif utilisé pour la formulation du composite, la porosimétrie au mercure décrit le même comportement.

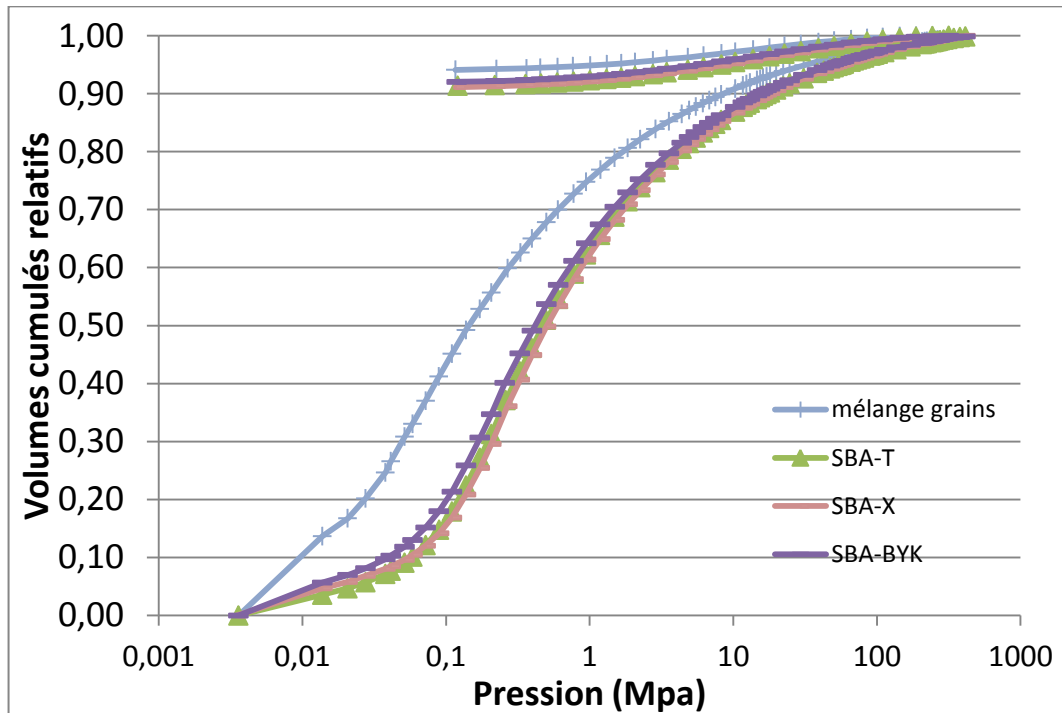


Figure 11 : courbes de porosimétrie mercure. Les volumes cumulés relatifs en fonction de la pression

Le graphique en Figure 11 présente les volumes cumulés relatifs en fonction de la pression et permet de comparer le comportement des différentes formulations ainsi que les grains 10-12 et un mélange tel que le mélange de grains dans les composites liantés. Pour les trois tensioactifs (Triton, XPCAS803 et BYK), le comportement sous pression de mercure est similaire et différent de celui du grain 10-12.

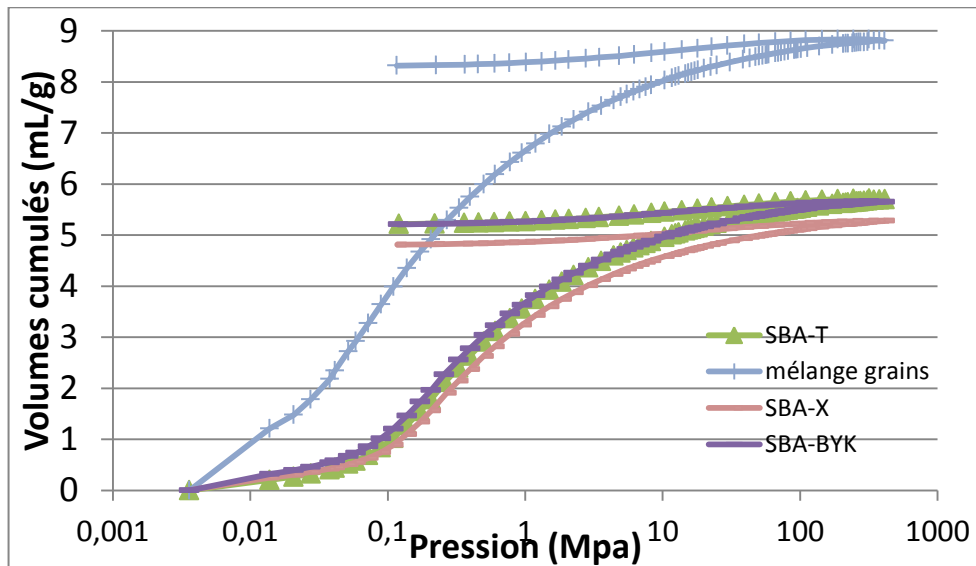


Figure 12 : graphique de porosimétrie au mercure sur les grains de 10-12 les composites liantés avec les trois tensioactifs

La Figure 12 présente les courbes de porosimétrie au mercure en volumes cumulés en fonction de la pression. D'après ces courbes on remarque une différence entre les formulations.

Lors de l'élaboration du composite lianté il y a une compression des grains par l'action de la main lors du mélange des deux matrices et par le retrait du polymère, ce qui équivaut à une compression d'environ 1 MPa. D'après les courbes de porosimétrie au mercure, ceci indiquerait que les volumes poreux ne sont plus mesurables par compression ou sont diminués.

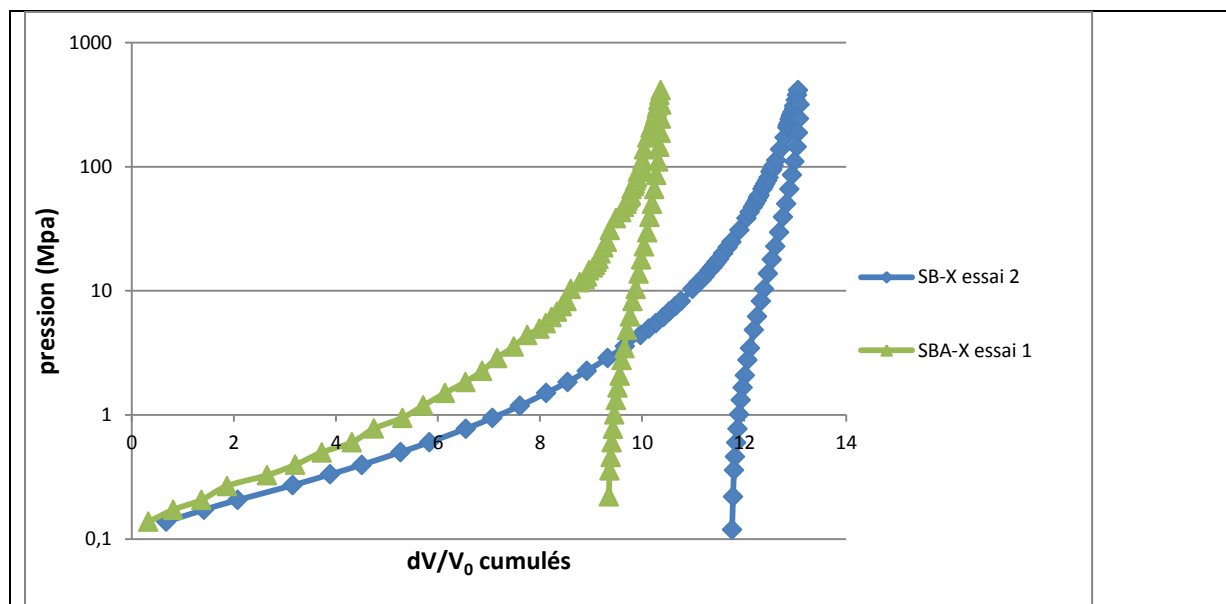
Le Tableau 5 donne les volumes mesurés sur les porogrammes des composites liantés.

Echantillon	masse échantillon (g)	Masse volumique du barreau (g/cm <sup>3</sup> )	volume à l'extrusion (mL/g)	volume extrudé relatif (%)
SBA BYK	0,053	0,154	0,45	7,95
SBA BYK 2eme essai	0,057	0,154	0,38	7,99
SBA X	0,063	0,163	0,47	8,85
SBA X 2eme essai	0,046	0,163	0,44	8,40
SBA T	0,047	0,149	0,49	8,66

Tableau 5 : paramètres tirés de la porosimétrie au mercure sur les composites

### III.1.2 La constante K déchargement sur les liantés

Les études de Scherer et al. [10] sur la compression des aérogels dans une membrane nous permettent de calculer un module de déchargement K, donné dans le Tableau 5 pour les composites. Pour calculer cette constante, nous utilisons la même méthode que pour les matériaux granulaires. Un exemple sur deux essais sur un même échantillon est donné sur la Figure 13.



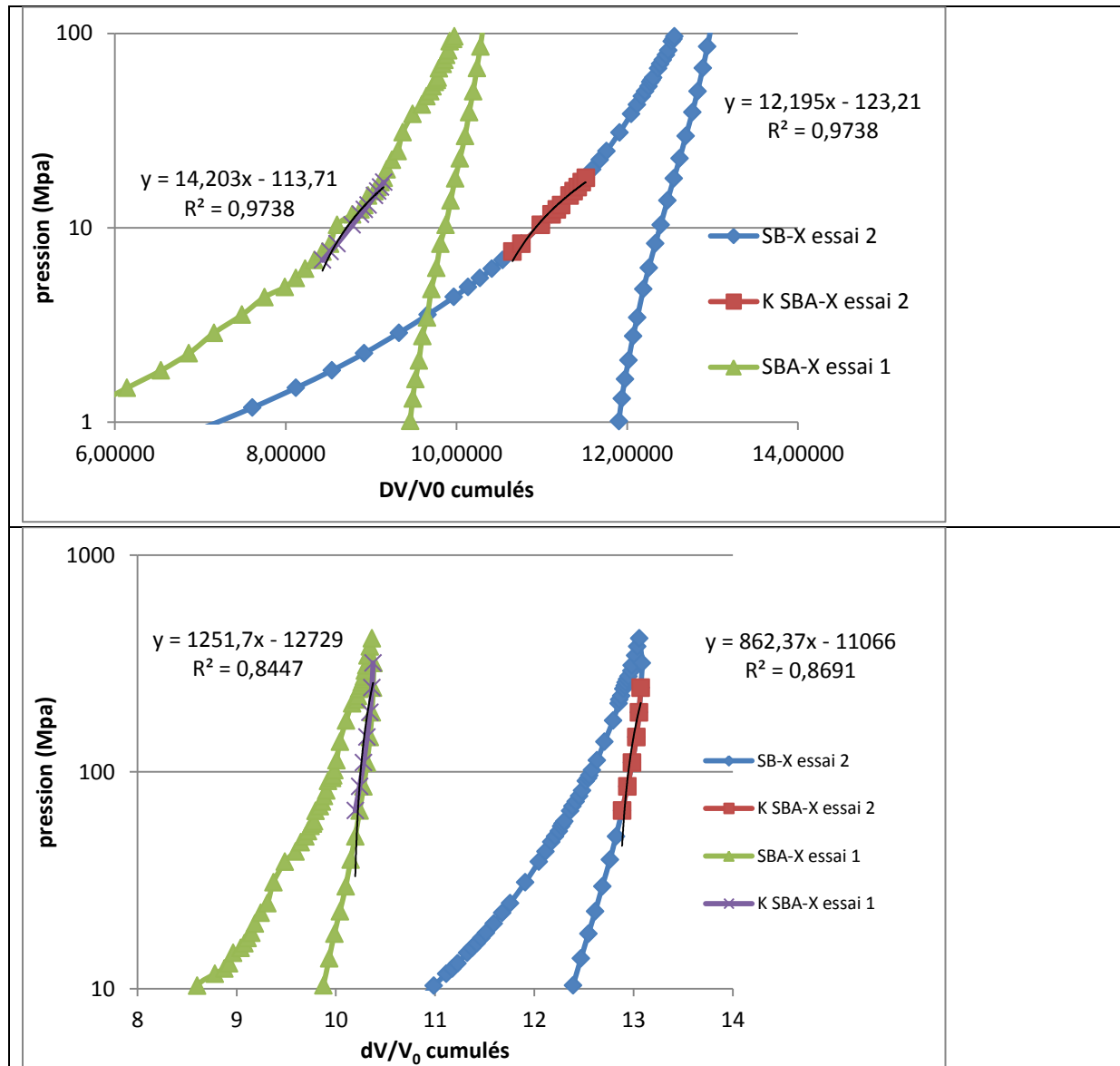


Figure 13 : extraction des propriétés méca des programmes

Pour calculer K , la pente de la section choisie est relevée avec son coefficient de corrélation sur la Figure 13. Tous les résultats sur les composites sont présentés dans le Tableau 6.

Echantillon	Volume d'échantillon (mL)	K [20-40MPa] (MPa)	K décharge [400-200MPa] (MPa)	K décharge [10-1MPa] (MPa)
Mélange 10-12+inf100	0,483	51	NA	20
SBA BYK	0,338	51	3918	23
SBA BYK essai 2	0,322	48	6771	21
SBA X	0,380	52	2675	23
SBA X essai 2	0,293	40	1463	18
SBA T	0,198	28	1682	12

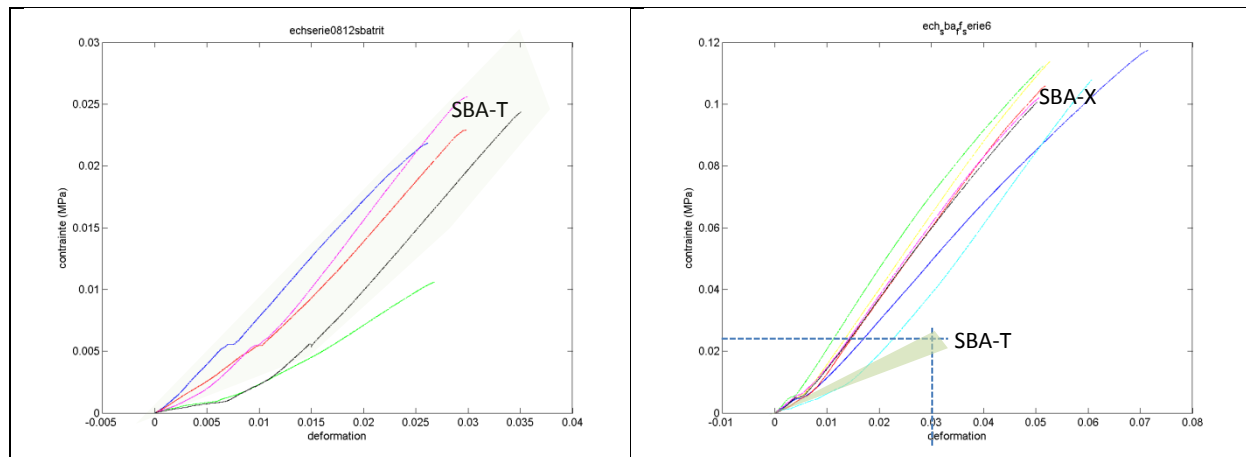
Tableau 6: propriétés mécaniques tirées des porogrammes pour les composites

Les modules de compression des composites liantés sont comparables à ceux du mélange de grains les composant. Ces résultats démontrent que l'on mesure le module de compression du grain grâce à la porosimétrie au mercure. Une seule analyse permettrait d'avoir l'information sur les volumes poreux et sur les propriétés mécaniques de l'échantillon. Ces caractéristiques sont importantes pour des analyses de suivi de process où le temps d'analyse est à prendre en compte.

### III.2 Propriétés mécaniques macroscopiques

Le composite a été caractérisé par l'imagerie en tomographie aux rayons X dans le but de qualifier et quantifier les pores macroscopiques et le réseau de liant. Il est maintenant essentiel de mesurer les propriétés mécaniques de ce composite pour évaluer son adéquation avec le cahier des charges d'une utilisation bâtiment.

Les propriétés mécaniques du composite sont mesurées en flexion 4 points, le protocole utilisé étant décrit dans le chapitre II de ce manuscrit. Les courbes types contrainte-déformation sont visualisées sur la Figure 14. Elles confirment que l'allure des courbes est spécifique pour chaque formulation. Les tendances sont plus reproductibles et le module semble plus important pour SBA-X que pour SBA-T. Les déformations à la rupture pour SBA-X (6,0 %) sont deux fois supérieures à celles de SBA-T (2,8 %). Ces résultats se confirment sur tous les lots testés. Ils sont en accord avec les observations lors des manipulations des barreaux, se cassant beaucoup plus facilement pour SBA-T.



Seuls les résultats moyens sont donnés dans le Tableau 7 pour plus de clarté. Le détail de toutes les mesures est disponible en annexe. Sans surprise, la contrainte à la rupture augmente lorsque la porosité INTER grain diminue.

Echantillon	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Module (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation rupture (%)	Fraction volumique de liant (%) Tomo	Compacité en grains
SBA-T	0,148	1,5	0,048	3,2	3	0,80
SBA-X	0,155	1,9	0,059	6,0	2	0,88
SBA-T-SiC	0,124	1,7	0,027	1,6	NA	NA
SBA-X-BYK-SiC	0,154	2,2	0,046	2,1	NA	NA

Tableau 7 : propriétés mécaniques des barreaux de composite

Le Tableau 7 propose une synthèse du comportement de chaque formulation. Les faciès de rupture des barreaux observés sur les photos optiques et images MEB des échantillons montrent des ruptures des fibrilles de liant pour SBA-T, c'est-à-dire autour des grains, alors que pour les échantillons de SBA-X on observe des ruptures intra grains.

La Figure 15 présente les modules d'Young mesurés sur les différentes formulations présentées ici. Les modules des formulations sont compris entre 1,4 et 2,3 MPa. Le module de SBA-X est plus important que SBA-T. Ces mesures sont cohérentes avec les conclusions du chapitre V sur les mécanismes de liantage (direct et unique pour SBA-T, triple pour XPCAS803). Sans surprise, le module d'Young le plus élevé est obtenu pour la formulation ayant une plus grande quantité de liant/tensioactif (SBA-X-BYK-SiC).

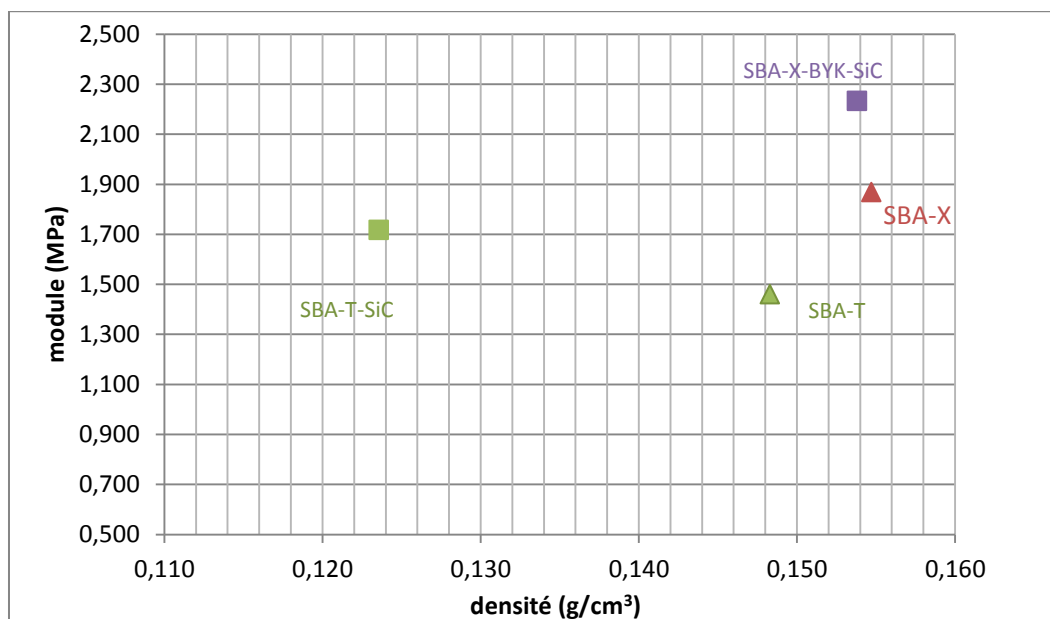


Figure 15 : Propriétés mécaniques des barreaux : le module d'Young en fonction de la densité.

La Figure 16 montre les contraintes à la rupture des barreaux de composite en fonction de leur densité. Les contraintes à la rupture augmentent avec la densité du matériau. Cette augmentation traduit l'augmentation de la cohésion du composite. Les propriétés mécaniques obtenues sont globalement cohérentes avec l'application envisagée. Pour mémoire, des barreaux plus épais (20 mm) conduisent à des contraintes à la rupture plus élevées.

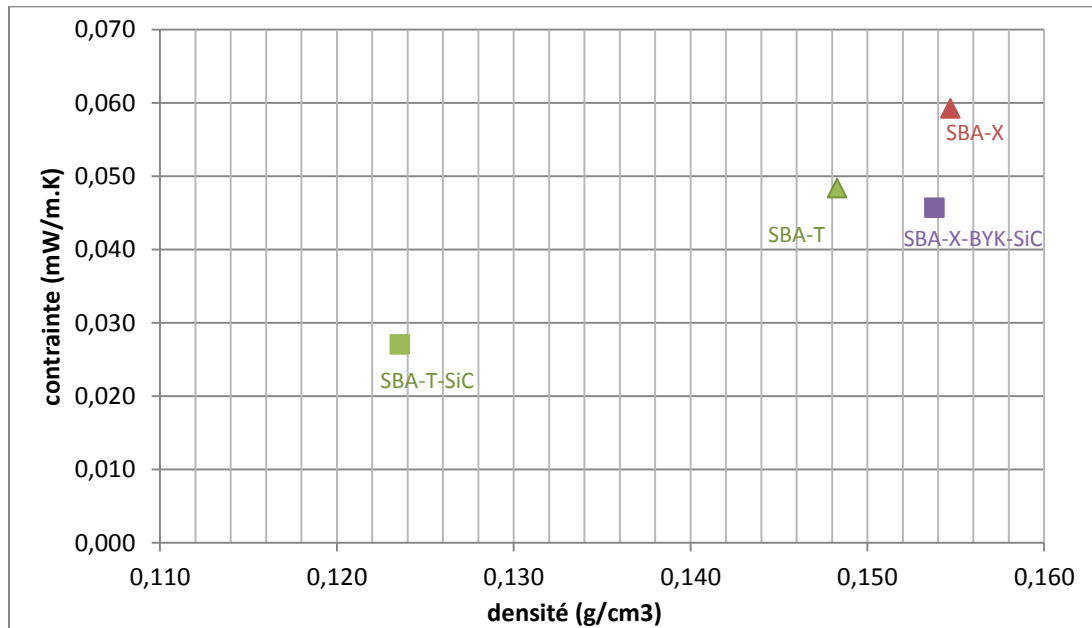


Figure 16 : Propriétés mécaniques des barreaux : la contrainte à la rupture en fonction de la densité.

### III.2.1 Formulation de référence

En se concentrant sur une formulation sans SiC (triangles sur les graphiques en Figure 15 et Figure 16, on remarque que plus la densité augmente, plus le module et la contrainte à la rupture sont élevés. Ceci peut avoir trois explications sûrement complémentaires :

(i) Malgré la fraction volumique de liant supérieure dans la formulation SBA-T, les propriétés mécaniques des barreaux sont moins importantes. Ceci est contraire à l'intuition de départ mais est dû au mode de liaison faible et unitaire de SBA-T avec les aérogels.

(ii) La compacité en grains d'aérogel est plus importante pour la formulation SBA-X. Ceci favorise le renforcement par liantage et blocage des grains et donc la tenue en traction par flexion du barreau de composite en réduisant la proportion de pores inter granulaires. Les grands pores sphériques de SBA-X semblent être moins perturbants mécaniquement que les nombreux petits pores anguleux de SBA-T.

(iii) la taille des éléments de latex est différente selon la formulation, 100  $\mu\text{m}$  pour SBA-T et 150  $\mu\text{m}$  pour SBA-X.

### III.2.2 Formulations innovantes

En regardant les formulations innovantes (carrés sur la Figure 15 et la Figure 16) contenant du SiC, on peut noter que bien que la densité du barreau soit plus faible (car les aérogels-SiC ont des densités plus faibles) le module d'Young n'est pas diminué. L'ajout de particules de SiC ne semble pas affecter le comportement élastique du matériau, qui est influencé par la nature du liant.

En revanche, la formulation SBA-T-SiC a une contrainte à la rupture plus faible que SBA-T. Même si les particules de SiC ne forment pas de pores de grandes tailles autour de leur zone



d'insertion, elles peuvent créer des défauts dans l'aérogel et vont donc favoriser la rupture du barreau de composite.

La formulation SBA-X-SiC ne prenant pas dans les proportions initialement testées (voir paragraphe précédent), le tensioactif BYK a été ajouté pour induire la prise. Ces barreaux ainsi réalisés ont été testés et sont présentés en violet sur la Figure 15 et la Figure 16. La masse volumique des barreaux et les propriétés mécaniques sont accrues. Nous avons alors le même comportement que dans les formulations classiques.

## IV. Conductivité thermique des barreaux de composite

Le protocole décrit dans le chapitre II a été utilisé pour mesurer les conductivités thermiques des barreaux de composite. Deux essais ont été réalisés sur chaque échantillon. La valeur donnée est la moyenne de deux valeurs relevées après un temps de stabilisation de plusieurs minutes.

Les résultats présentés dans le Tableau 8 rendent compte des conductivités thermiques mesurées sur les barreaux de composite selon les formulations présentées dans les paragraphes précédents.

Echantillon	lambda (mW/(m.K))	$\rho$ NF (g/cm <sup>3</sup> )	Compacité en grains	D50 Pores INTER	Taille maximale d'objet de liant
SBA-T	15,0	0,148	0,80	~100	Jusqu'à 50 $\mu$ m
SBA-X	15,9	0,155	0,88	~150	Jusqu'à 100 $\mu$ m
SBA-T-SiC	14,5	0,124	NA	NA	NA
SBA-X-BYK-SiC (tensio x2)	15,5	0,154	NA	NA	NA

Tableau 8 : propriétés thermiques des composites

### IV.1 Formulations de référence

La formulation SBA-T conjugue la plus faible conductivité thermique, la plus faible compacité en grain, pour la même nanostructure d'aérogels que la formulation SBA-X. C'est donc la texture 3D du liant, et les faibles tailles de pores INTER granulaires mises en évidence qui sont une voie pour expliquer la conduction. Des essais de conductivité sous vide et à froid devraient permettre de confirmer ces éléments.

La conductivité thermique de SBA-X est intéressante mais pas optimale, c'est certainement la taille des pores INTER-granulaires qui limite l'efficacité. La taille et la morphologie sphérique des pores pourraient être liées à un excès de surfactant XPCAS803.

## IV.2 Formulations innovantes

Comme cela a été proposé dans le chapitre II, les particules de SiC, ajoutées aux grains pour diminuer le rayonnement infrarouge, permettent de diminuer la conductivité thermique. Dans notre étude cette conductivité est diminuée de 0,5 mW/(m.K) sur la formulation SBA-T.

De même sur la formulation SBA-X, la substitution des aérogels par des aérogels opacifiés SBA-X-BYK-SiC permet une diminution de 0,4 mW/(m.K) de la conductivité.

En conclusion, pour tous les surfactants, l'ajout de 5 % d'opacifiant dans les aérogels, même lorsqu'il impose d'utiliser plus de surfactant, améliore les conductivités. Un dosage doublé en SiC et équivalent à celui utilisé pour les PIV pourrait en théorie permettre d'atteindre la valeur de 14 mW/(m.K).

## IV.3 Pertinence des modèles d'homogénéisation pour formuler

Les barreaux mesurés ont des conductivités thermiques comprises entre 14 et 16 mW/(m.K). Ces valeurs confirment que ces composites sont des matériaux superisolants avec une conductivité inférieure à 20 mW/(m.K) comme décrit dans le chapitre bibliographique. Leur développement sera donc d'un grand intérêt autant au point de vue laboratoire que du point de vue industriel.

Les exigences normatives actuelles sont donc satisfaites ainsi que le cahier des charges de l'application, en proposant des formulations de composite de faible épaisseur avec les propriétés mécaniques et thermiques nécessaires pour la rénovation des bâtiments.

En utilisant les modèles décrits au chapitre IV de cette thèse, nous pouvons établir une comparaison entre les points expérimentaux mesurés dans cette partie sur les composites liantés et les modèles. Sur la Figure 17, les mesures faites sur les composites liantés sont en ronds noirs pleins.

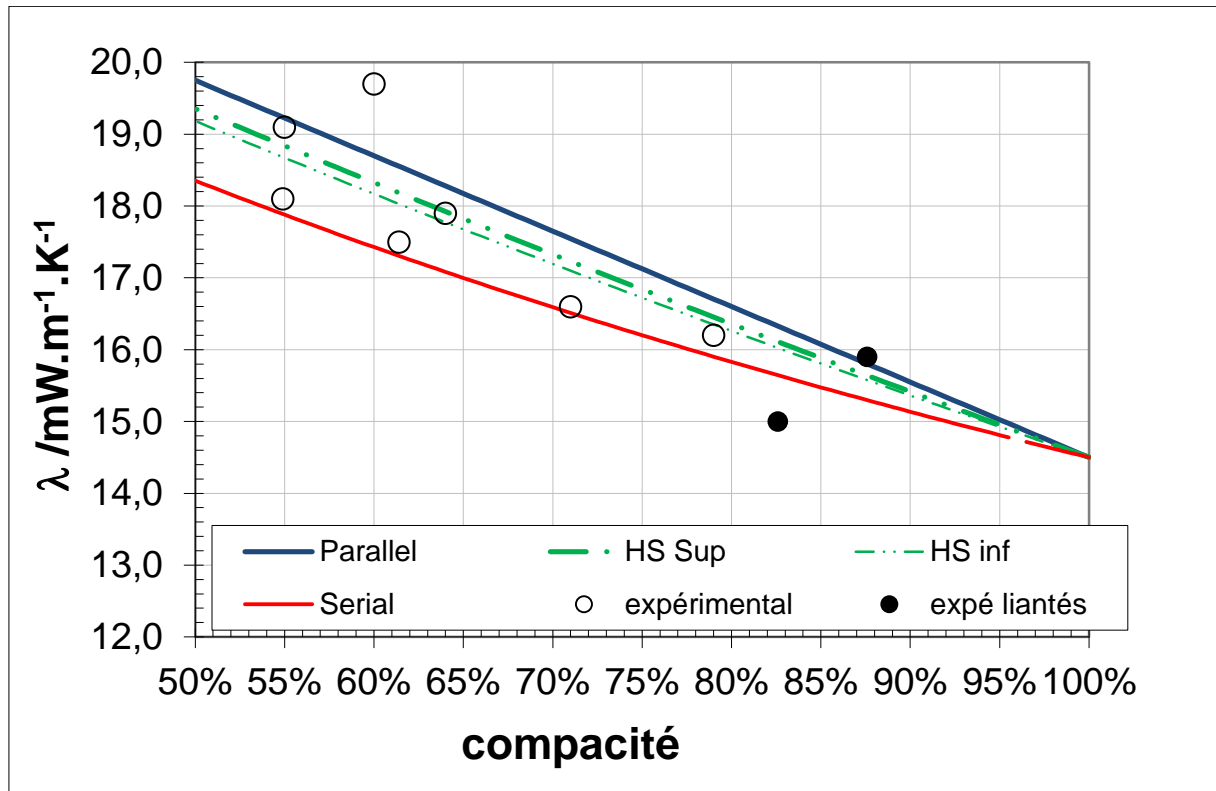


Figure 17 : modèles de conductivité thermique et mesures expérimentales (en ronds vides = empilement granulaire non liant, en ronds pleins = composite liant).

Pour établir ce graphique, les compacités sont les compacités de grains dans le composite, mesurées en tomographie aux rayons X. La présence du liant n'a pas été prise en compte dans les modèles, seules les deux phases "grains" et "pores" sont considérées. Malgré cela, les points expérimentaux se placent autour des modèles proposés ici et sont cohérents avec les points expérimentaux des empilements (en ronds évidés).

Les modèles présentés dans ce travail sont de bons moyens pour prédire la conductivité d'un empilement dans les conditions décrites au chapitre IV. Ils devront être améliorés afin de prendre en compte tous les paramètres, comme par exemple la taille et la conductivité du liant, dans l'optique de choisir un liant plutôt qu'un autre par exemple.

On peut alors penser que c'est la compacité granulaire couplée à la texture du liant qui gouverne la conductivité thermique globale du composite. Ces observations seront à confirmer par un changement de liant par exemple.

## V. Synthèse sur les différentes formulations. Relation microstructure/ propriétés

### V.1 Synthèse des résultats

Les résultats de ce chapitre sont synthétisés dans le Tableau 9 afin de faire le lien entre tous les paramètres mesurés.

échantillon	Conductivité (mW/m,K)	Masse volumique du barreau (g/cm <sup>3</sup> )	Compacité aérogel	Fraction volumique liant (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)
SBA T	15,0	0,148	0,80	3	1,460	0,048
SBA X	15,9	0,155	0,88	2	1,868	0,059
SBA T SiC	14,5	0,124	NA	NA	1,717	0,027
SBA X BYK SiC (tensio x2)	15,5	0,154	NA	NA	2,233	0,046

Tableau 9 : propriétés mécaniques et thermiques des composites

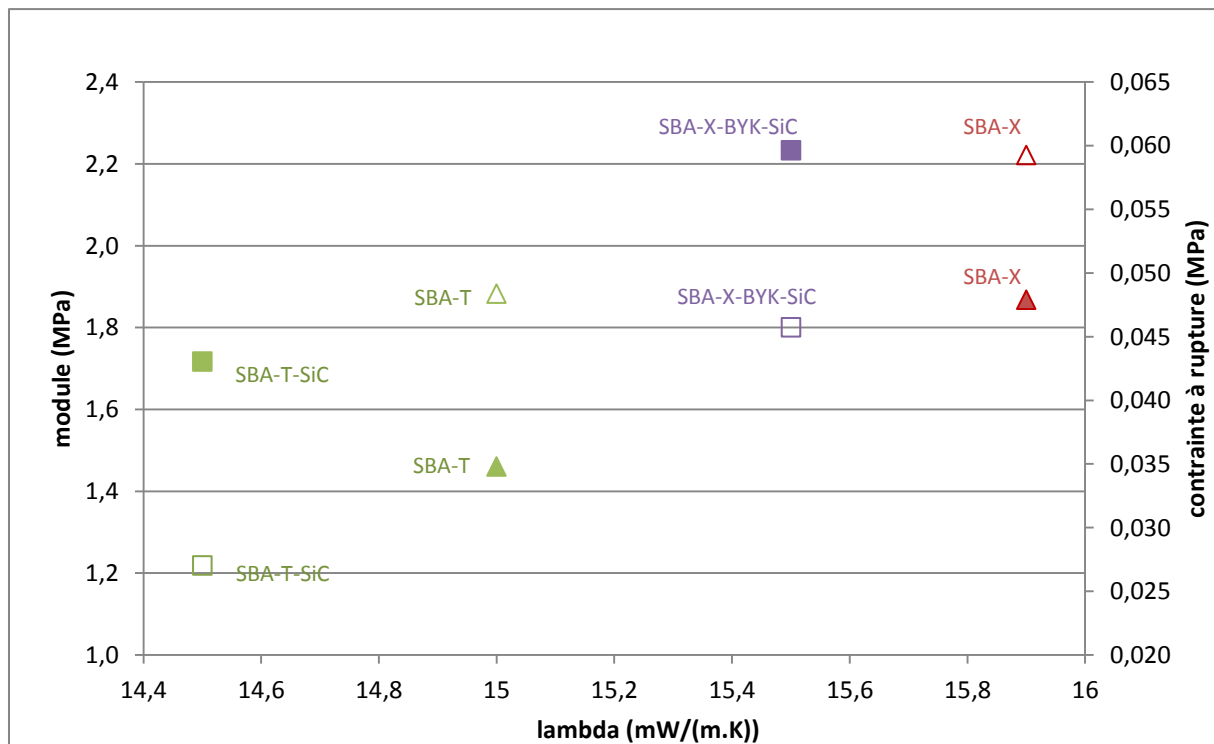


Figure 18 : module et contrainte à la rupture en fonction de la conductivité thermique. En motifs plein : les modules, en motifs creux : les contraintes.

La Figure 18 présente les résultats sous forme de graphique module et contrainte à la rupture en fonction de la conductivité thermique. On peut voir que d'une manière générale, les propriétés mécaniques augmentent avec la conductivité thermique. Nous voulons avoir la conductivité thermique la plus basse tout en conservant des propriétés mécaniques suffisantes pour

l'utilisation du composite en tant qu'isolant dans le bâtiment. Les propriétés mesurées et données ci-dessus sont suffisantes pour une tenue du composite en tant que plaque mesurant 30\*30 cm et 4 cm d'épaisseur. L'essai de flexion 4 points pourra être utilisé pour tester les différentes formulations mises au point et pour contrôler les plaques de composite en sortant d'usine.

## V.2 Critères pertinents

La masse volumique des barreaux de composite ne peut être considérée comme critère pertinent pour une analyse des données entière puisque celle-ci varie et ne peut être suivie sur des barreaux avec aérogel et avec aérogel-SiC (masses volumiques des grains très différentes). Cependant elle peut être utilisée lorsque les matériaux initiaux sont identiques et différent uniquement par le tensioactif utilisé. Il faut vérifier que cette masse volumique va dans le même sens que la compacité en aérogel, qui est un critère plus pertinent mais qui sera difficile à obtenir en suivi de procédé industriel par exemple.

La conductivité thermique des barreaux de composite mesurée au micro-fluxmètre est cohérente avec les mesures réalisées sur les plaques (30\*30\*4 cm) sur le fluxmètre. Cette technique pourra donc être utilisée pour des mesures lors du développement du composite en laboratoire tandis que les plaques finales seront vérifiées en industrie sur le fluxmètre.

La fraction volumique de liant reste un critère très important pour le développement du matériau puisqu'elle a une influence certaine sur la conductivité thermique. Elle est donc à surveiller tout au long de l'élaboration du matériau et lors d'essais avec d'autres liants et/ou tensioactifs.

Les essais indiquent que la répartition du liant est différente au centre et en périphérie de l'échantillon, que sa discontinuité et la taille des fibrilles formées est caractéristique du couple liant/tensioactif.

## VI. Conclusion

Dans le dernier chapitre de cette étude nous avons présenté l'utilisation de la tomographie aux rayons X pour l'analyse des composites liantés à base d'aérogel, en étudiant les formulations de référence et en étendant l'analyse aux formulations innovantes. La tomographie aux rayons X permet l'observation et la quantification du liant en 3D pour montrer son organisation en ponts inter granulaires, sa fraction volumique à cœur (3 % dans la formulation SBA-T et 2 % dans SBA-X), sa tortuosité (autour de 1,4), son hétérogénéité dans le volume et en surface, la taille des plus grosses fibrilles de liant présentes.

Cette technique, utilisée actuellement en laboratoire, permet d'obtenir des critères pertinents pour la description microstructurale du composite comme la compacité en grains d'aérogel, qui est de 80 % pour SBA-T et 88 % pour SBA-X. Ces compacités sont bien supérieures à celles mesurées dans les empilements granulaires simples, en effet la mise en forme du composite

contient une phase de compression manuelle qui, avec le retrait de séchage, va augmenter la compacité granulaire.

Les composites avec grains d'aérogel opacifiés SiC ont été caractérisés. Malgré les contrastes similaires entre SiC et liant, on peut remarquer que les particules de SiC ne gênent pas la mise en forme du composite pour SBA-T mais posent des problèmes pour SBA-X dans les proportions choisies. Une étude supplémentaire en couplant observations ESEM Wet-STEM et tomographie aux rayons X sera nécessaire pour comprendre le phénomène.

L'analyse de la microstructure a été rapprochée des mesures de propriétés mécaniques en flexion 4 points, permettant de mesurer des modules d'Young des composites proches de 1,5 MPa et des contraintes à la rupture supérieures ou égales 50 kPa. Ces valeurs sont conformes au cahier des charges d'une utilisation dans le bâtiment.

Enfin, les conductivités thermiques des différentes formulations ont été obtenues (entre 14 et 16 mW/(m.K) pour des épaisseurs de 2 cm, confirmant leur adéquation avec les attentes du marché de l'isolation thermique des bâtiments.

Les techniques et les analyses présentées dans ce chapitre pourront être utilisées en optimisation de la formulation du composite en laboratoire, en suivi de procédé en industrie et en suivi de vieillissement dans le temps.

## Conclusion générale

---



## Conclusion générale

---

Les exigences en matière d'isolation thermique des bâtiments augmentent. Pour ne pas perdre en surface habitable et patrimoniale et pour permettre une réalisation rapide à un coût abordable des rénovations énergétiques, il est nécessaire de développer puis d'utiliser de nouveaux isolants de faible épaisseur. Un matériau de choix est l'aérogel de silice. En effet grâce à ses petits pores ( $< 30$  nm) il permet de diminuer la conduction gazeuse dans le matériau et il est donc un super isolant thermique ( $< 20 \text{ mW}/(\text{m.K})$ ) et vérifie les exigences normatives avec des composites MIS de moins de 5cm.

Après avoir approfondi la littérature, l'objet de ce travail était de réaliser une caractérisation des matériaux de l'échelle nanométrique à l'échelle millimétrique des aérogels de silice et du composite. Pour traiter ce sujet, nous avons adopté la démarche suivante :

- Définir les matériaux et techniques utilisés et adaptés pour ce travail
- Caractériser le réseau poreux intra grain des aérogels en décrivant la taille des pores, le volume poreux et la structure tridimensionnelle d'un grain d'aérogel
- Qualifier et quantifier l'empilement granulaire, le réseau inter grain en faisant le lien avec les propriétés thermiques
- Observer et détailler la structuration liquide/solide du composite en expliquant les interactions liant/tensioactif/aérogel.
- Proposer des critères pertinents pour étudier les liens microstructures/ propriétés en service du composite soit au laboratoire soit en industrie.

Dans la littérature on trouve peu de méthodes d'analyse adaptées aux matériaux granulaires fragiles avec une grande surface spécifique et de petits pores, de même que l'on trouve peu d'information sur les interactions de ces matériaux hydrophobes avec un liant. Nous avons fait l'inventaire des techniques pertinentes pour s'adapter à nos matériaux. L'adsorption/désorption d'azote permet d'obtenir la distribution en taille des pores, pour des pores inférieurs à 30nm mais le volume poreux n'est que partiellement décrit. La porosimétrie au mercure donne un volume poreux pour des pores supérieurs à 3nm par compression isostatique. Les techniques de microscopie électronique exposent la structure tridimensionnelle à l'échelle nanométrique et la microscopie environnementale offre la possibilité d'observer des suspensions liquides et de suivre la microstructure in situ lors de la déshydratation. Les méthodes classiques sont décrites dans la littérature, il est cependant nécessaire de les adapter à ces matériaux particuliers que sont les aérogel et le composite à base d'aérogel. En effet, elles doivent pouvoir être utilisées dans les laboratoires pour le développement du matériau, ou en industrie pour le suivi de production ou pour la caractérisation du réseau poreux à tout moment de la vie du matériau.

Nous avons ensuite décrit l'ensemble des matières premières impliquées dans notre étude, c'est-à-dire : (i) Les aérogels de silice fournis par PCAS et leurs microstructures spécifiques obtenues par hydrophobisation et séchage ambiant dont les propriétés sont identiques pour toutes les granulométries. Les propriétés minimales requises pour envisager une application en isolation thermique du bâtiment étaient les suivantes : forte porosité  $> 80$  %, faible densité  $< 0,250 \text{ g/cm}^3$ ,

haute surface spécifique  $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ , (ii) Le latex SBA greffé PMMA en surface, qui a une taille nanométrique propice à la formation d'un liantage texturé, (iii) Les tensioactifs triton et XPCAS803 qui diffèrent par leur taille et leur mode d'action, (iv) Les matières premières dites innovantes qui interviendront en fin d'étude : un aérogel opacifié par 2% de SiC en position intra granulaire et un tensioactif de type siloxane.

Les aérogels ont été utilisés dans la fabrication d'empilements granulaire monomodaux puis bimodaux, et enfin dans l'élaboration de deux composites de référence : des composites granulaires liantés compactés différents par leur tensioactif et immédiatement démoulés en éprouvettes et séchés.

Le protocole d'élaboration et l'ensemble des mesures physiques et dimensionnelles réalisées lors de la fabrication des SIPA ont été décrits en détail, ainsi que les caractéristiques de la gâchée fraîche.

Chaque technique de caractérisation décrite caractérise une partie du matériau multi échelle. Tout d'abord la pycnométrie Hélium mesure la densité squelettique puis l'adsorption/désorption d'azote nous informe que la surface spécifique. Les surfaces spécifiques mesurées sont élevées et ne dépendent pas de la granulométrie. Les volumes poreux des grains d'aérogel ont été caractérisés par trois techniques couplées. L'adsorption/désorption d'azote donne des volumes de pores, pour des pores inférieurs à 30 nm alors que la porosimétrie au mercure permet de mesurer des volumes poreux plus importants, pour des pores allant jusqu'à 3 nm. La microscopie électronique en transmission en mode tomographique donne une approximation du volume poreux intra grain en mesurant les pores de la gamme [3-100 nm]. Chaque technique développée ici mesure une certaine gamme de taille de pores, ce qui explique leur complémentarité. L'imagerie MET permet de dissocier les volumes poreux inter-particules de silice (10 nm), des volumes poreux des agrégats (50 nm) et d'identifier non seulement la taille des agrégats, mais aussi leur morphologie (linéaire ou sphérique). L'imagerie indique de manière inattendue que les particules secondaires ne sont pas parfaitement sphériques mais plutôt en forme de 'haricot'. Les essais au porosimètre mercure ne permettent pas de mesure par intrusion mais au contraire des mesures par compression isostatique du squelette. Dès lors, une analyse des compressibilités K en fonction de la pression est possible. Le comportement mécanique des granulaires est distinct du comportement mécanique des aérogels monolithes, avec en particulier des modules de Young améliorés après 'compression des grains de 1 à 10 MPa' et des translucidités optimisées. Ce paramètre, sera intégré dans les études de faisabilité et d'élaboration de composite.

Après la description du réseau poreux à l'échelle nanométrique, ces matériaux peu denses et fragiles nécessitent l'emploi d'une technique non destructive pour décrire leur microstructure à l'échelle de l'empilement inter grain, la tomographie aux rayons X permet cette description à l'échelle micronique. La méthode amène une observation en trois dimensions des grains d'aérogel de silice dans un empilement tout d'abord non lianté. Les granulométries des aérogels ont été déterminées avec précision et sont bien inférieures aux tailles de tamis utilisés en production, ce qui peut être traduire que les grains se fissurent et se fracturent probablement dans le transport et/ou la manipulation. Trois grades granulométriques ont été qualifiés et quantifiés. Les pores inter granulaires sont de petites tailles ( $< 400 \mu\text{m}$ ) et toujours inférieurs aux dimensions médianes des

grains quel que soit la granulométrie de l'empilement. Les tortuosités des phases air (pores inter granulaires) sont inférieures aux tortuosités de phases de grains, la conduction gazeuse est alors diminuée. La méthode développée ici mesure les compacités des empilements et confirme le choix d'une granulométrie bimodale optimale avec des courbes granulométriques disjointes. L'empilement bimodal optimisé permet une diminution de la conduction gazeuse à travers la phase air.

L'analyse de l'empilement innovant fait à partir d'aérogel opacifié a confirmé le pavage homogène de l'espace 3D par l'opacifiant et la conservation de la compacité. Enfin le lien entre compacité de l'empilement granulaire et conductivité thermique du système analysé est démontré : plus la compacité est importante, plus la conductivité thermique diminue. Des traitements d'images de tomographie aux rayons X automatisés pourraient permettre un contrôle rapide des nouvelles optimisations.

Une fois la description du réseau poreux à l'échelle nanométrique puis micronique réalisée, un protocole Wet-STEM spécifique a été développé dans l'ESEM pour imager une suspension aqueuse composée d'un latex SBA, deux tensioactifs différents (Triton ou XPCAS 803) et des particules d'aérogel de silice hydrophobes. Nous avons réalisé une caractérisation quantitative et statistique à l'échelle nanométrique de (i) une suspension de latex dans l'eau (ii) des interactions latex-tensioactif (iii) la formation d'un film *in situ* sous contrôle de la déshydratation et (iv) la microstructure d'un système ternaire. Des mesures statistiques ont été effectuées pour quantifier les dimensions des particules, leur morphologie, la distance entre centroïdes et la compacité des échantillons. Quelques schémas expliquant les comportements des tensioactifs Triton ou XPCAS 803 ont été proposés pour montrer l'influence de celui-ci sur les particules de latex ou d'aérogel. Des motifs différents ont été observés à l'échelle nanométrique à l'état sec. Ces observations nanométriques sont à prendre en compte pour modéliser les propriétés du matériau et donnent des explications à ses propriétés fonctionnelles. Quel que soit le tensioactif utilisé –Triton ou XPCAS 803– une suspension homogène de SBA-aérogel a été obtenue. Avec le triton les compacités sont fortes mais les liaisons semblent être trop faibles pour compenser les forces capillaires lors de la déshydratation de l'échantillon et mène à des fissures localisées. Ceci n'est pas un paramètre déterminant en l'absence de coalescence de fissures dans le matériau composite sec. Avec le XPCAS 803, la molécule de XPCAS 803, plus grosse et plus souple ne permet pas une compacité forte mais sa capacité d'étirement mène à une insensibilité aux forces capillaires lors de la déshydratation. La compréhension des mécanismes permettra d'adapter les proportions des différentes phases – liant et tensioactif – nécessaire à la mise en forme du composite (opacifié), pour mémoire le liant est à minima dix fois plus conducteur que les aérogels.

Dans le dernier chapitre de cette étude nous avons présenté l'utilisation de la tomographie aux rayons X pour l'analyse des composites liantés à base d'aérogel, en étudiant les formulations de référence et en étendant l'analyse aux formulations innovantes. La tomographie aux rayons X permet l'observation et la quantification du liant en 3D pour montrer son organisation en ponts inter granulaires, sa fraction volumique. Cette technique, utilisée actuellement en laboratoire, permet d'obtenir des critères pertinents pour la description microstructurale du composite comme la compacité en grains d'aérogel. Ces compacités sont bien supérieures à celles mesurées dans les empilements granulaires simples. En effet la mise en forme du composite contient une phase de

compression manuelle et de retrait de séchage qui va augmenter la compacité granulaire. Les composites avec grains d'aérogels opacifiés SiC ont également été caractérisés.

On peut remarquer que les particules de SiC ne gênent pas la mise en forme du composite avec le liant et triton mais pose des problèmes avec le liant et le XPCAS 803 dans les proportions choisies. Un élément pour contourner ce problème peut être d'utiliser le troisième tensioactif, le BYK, qui permet une prise très rapide de la gâchée et sans problème avec SiC. Une étude supplémentaire en couplant observations ESEM Wet-stem et tomographie aux rayons X permettra de comprendre le phénomène de non-prise de la gâchée dans les proportions proposées ici dans la formulation SBA-X-A(SiC).

L'analyse de la microstructure a été couplée aux mesures de propriétés mécaniques en flexion 4 points, permettant d'avoir le module d'Young et la contrainte à la rupture du composite. Ces valeurs confirment leur compatibilité avec une utilisation dans le bâtiment. Enfin, les conductivités thermiques des différentes formulations obtenues (entre 14 et 16 mW/(m.K) pour des épaisseurs de 2 cm) confirment leurs adéquations avec les exigences normatives nouvelles en matière d'isolation thermique des bâtiments. Les deux formulations de référence sont identiques excepté le tensioactif. Pourtant leurs conductivités thermiques diffèrent de 1 mW/(m.K) et leurs propriétés mécaniques de 0,4 MPa pour le module d'Young. Les marqueurs développés l'expliquent, les compacités sont voisines et supérieures à 80% mais le volume poreux « nano » mesuré par poro Hg est supérieur pour Triton, le diamètre de pores inter grains est diminué pour Triton et le diamètres des particules de liant est plus faible.

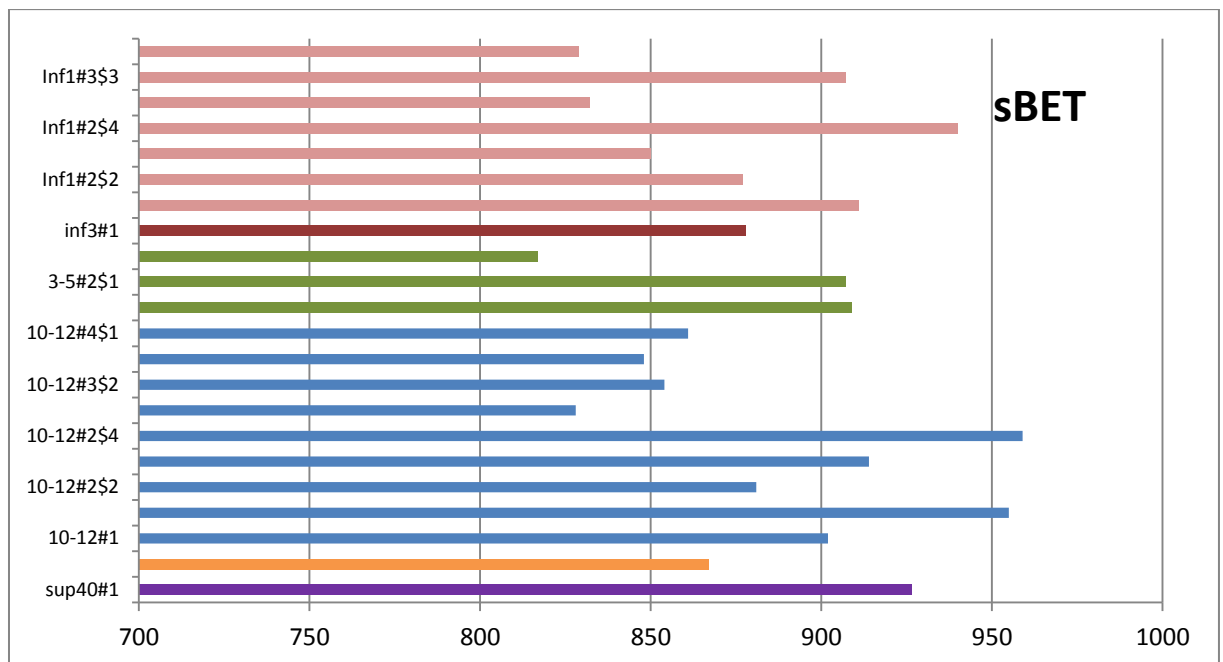
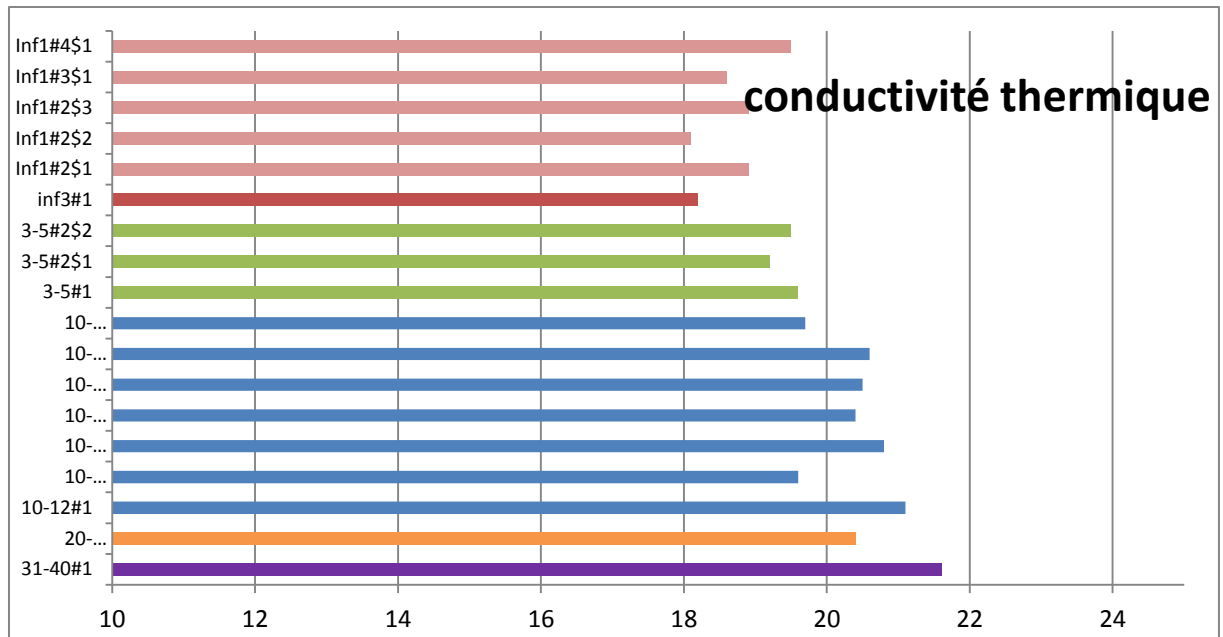
Les techniques et les analyses présentées dans ce chapitre pourront être utilisées en optimisation de la formulation du composite en laboratoire, en suivi de process en industrie et en suivi de vieillissement dans le temps.

Une étude supplémentaire en couplant observations ESEM Wet-stem et tomographie aux rayons X permettra de comprendre le phénomène de non-prise de la gâchée dans les proportions proposées ici dans la formulation SBA-X-A(SiC).

Une étude par tomographie aux rayons X d'un empilement sous chargement permettant d'augmenter la compacité corrélée à des mesures de conductivité thermiques à la même compacité permettrait de confirmer les affirmations de ce travail.

## Annexe 1 : Propriétés BET/BJH de tous les lots d'aérogels

Référence de échantillon	Adsorption N <sub>2</sub>			
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>Pores &lt;30nm</sub> (BJH) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>pores</sub> 1 <sup>er</sup> pic (BJH) (nm)	d <sub>pores</sub> 2ème pic (BJH) (nm)
sup40#1	927	2,1781	6,39	
10-12#1	902	2,1882	7,05	
10-12#2\$1	955	2,2578	6,18	9,23
10-12#2\$2	881	2,2481	9,23	7,05
10-12#2\$3	914	2,1779	6,18	9,23
10-12#2\$4	959		6,23	
10-12#3\$1	828	2,3185	9,25	8,10
10-12#3\$2	854	2,2743	8,10	
10-12#3\$4	848		8,10	
10-12#4\$1	861	2,3169	7,29	
10-12-SiC#1\$1	696	2,2119	10,58	
10-12-SiC#3\$1	788	2,0702	9,25	
10-12-SiC#3\$2	816	2,1653	10,58	
10-12-SiC#4\$1	693	2,1732	10,07	
3-5#1	909		7,05	
3-5#2\$1	907	2,2067	7,05	9,23
3-5#2\$2	817	2,3192	7,05	9,23
inf3#1	878		7,05	
Inf100#0	513	2,3618	15,97	
Inf100#2\$1	911	2,1361	7,05	9,23
Inf100#2\$2	877	2,0723	7,05	9,23
Inf100#2\$3	850	2,2134	9,23	7,05
Inf100#2\$4	940		6,23	
Inf100#3\$1	832		9,25	8,10
Inf100#3\$3	907		7,10	
Inf100#4\$1	829	2,2359	7,91	
Inf100-SiC#1\$1	696	2,1699	10,58	







## Annexe 2 : propriétés mécaniques des lots

lot	epaisseur (mm)	largeur (mm)	densité	module (Mpa)	Contrainte rupture (MPa)
sba_byk_141113	10,18	20,31	0,14793224	1,8665	0,0393
	9,87	20,19	0,15149958	2,0601	0,0392
	10,02	20,62	0,14657943	1,9279	0,0327
	cassé	cassé			
	9,94	20,97	0,148	1,9418	0,0460
	cassé	cassé			
	10,22	20,94	0,149	1,7891	0,0268
	10,35	20,48	0,147	1,7613	0,0461
	10,56	20,35	0,152	1,6688	0,0443
	9,85	20,44	0,151	2,0473	0,0416
	10,52	20,56	0,154	1,6707	0,0470
	gardés pour lambda				
			moyennes		
			<b>0,150</b>	<b>1,859</b>	<b>0,040</b>
sba_ff_151113	10,18	20,76	0,151	1,826	0,0649
	10,36	20,84	0,146	1,7258	0,0556
	10,04	20,81	0,146	1,8989	0,0444
	10,03	20,58	0,147	1,9259	0,0506
	9,99	20,62	0,150	1,9453	0,0626
	9,79	20,49	0,147	2,0801	0,0585
	10,06	20,83	0,151	1,8858	0,0650
	cassé	cassé			
	10,22	21,04	0,144	1,7806	0,0600
	10,37	20,79	0,144	1,725	0,0542
	10,26	20,54	0,149	1,8027	0,0723
	9,96	20,71	0,154	1,9544	0,0638
	gardés pour lambda		0,149		
	moyennes		<b>0,148</b>	<b>1,868</b>	<b>0,059</b>
sba_triton_191113	10,29	20,98	0,14404958	1,7495	0,0394
	11,12	20,9	0,14037315	1,3916	0,0429
	11,13	20,75	0,14427737		0,0000
	cassé	cassé			
	11,02	21,06	0,149	1,419	0,0612
	11,01	20,84	0,147	1,4378	0,0530
	10,28	21,16	0,148	1,7397	0,0567
	11,35	20,63	0,153	1,3258	0,0565
	10,93	20,74	0,152	1,4767	0,0734
	11,32	21,03	0,150	1,311	0,0355
	11,42	20,82	0,150	1,2897	0,0649

## Annexes

	gardés pour lambda	0,144			
	10,23	0,148			
	10,29	0,142			
		<b>moyenne</b>	<b>0,147</b>	<b>1,46</b>	<b>0,048</b>
<b>sba_triton_SiC_19 1113</b>	10,19	19,81	0,13234457	1,9079	0,0269
	10,76	19,76	0,13764359	1,6246	0,0312
	10,51	20,48	0,12471417	1,682	0,0268
	cassé	cassé			
	10,24	20,28	0,125	1,8366	0,0273
	10,91	20,02	0,125	1,5383	0,0243
	10,18	20,99	0,126	1,806	0,0227
	10,76	20,16		1,5924	0,0255
	10,38	20,11	0,134	1,7782	0,0311
	cass&é	cassé			
	10,49	20,52	0,125	1,6884	
			0,125		
			0,124		
			0,130		
		<b>moyenne</b>	<b>0,128</b>	<b>1,72</b>	<b>0,03</b>
<b>sba_FF_BYK_SiC_1 41113</b>	9,2	20,78	0,148	2,4715	0,0386
	9,33	20,74	0,148	2,3742	0,0335
	9,42	20,27	0,143	2,3603	0,0428
	9,93	20,76	0,144	1,9674	0,0577
	9,74	21,23	0,145	2,0387	0,0446
	9,58	20,47	0,152	2,2221	0,0532
	10,2	19,84	0,153	1,8995	0,0563
	9,2	20,29	0,152	2,5312	0,0390
		0,151			
	cass&é	0,140			
	10,49	0,143			
			0,148		
			0,154		
			0,148		
		<b>moyenne</b>	<b>0,148</b>	<b>2,23</b>	<b>0,045</b>

e (mm)	l (mm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	E (MPa)	F <sub>rupture</sub> (N)	σ <sub>rupture</sub> (MPa)	ε <sub>rupture</sub> (mm)
10,18	20,76	0,151	1,8	2,3275	0,0649	2,347

## Annexes

10,36	20,84	0,146	1,7	2,0734	0,0556	2,101
10,04	20,81	0,146	1,9	1,5533	0,0444	1,569
10,03	20,58	0,147	1,9	1,7444	0,0506	1,758
9,99	20,62	0,150	1,9	2,1464	0,0626	1,161
9,79	20,49	0,147	2,1	1,9134	0,0585	1,935
10,06	20,83	0,151	1,9	2,2835	0,0650	2,295
10,22	21,04	0,144	1,8	2,1984	0,0600	2,225
10,37	20,79	0,144	1,7	2,0194	0,0542	2,044
10,26	20,54	0,149	1,8	2,6045	0,0723	2,628
9,96	20,71	0,154	2,0	2,1854	0,0638	2,213
<b>Moyenne</b>		<b>0,148</b>	<b>1,9</b>	<b>2,10</b>	<b>0,059</b>	<b>2,025</b>
<b>Ecart type</b>		<b>0,003</b>	<b>0,1</b>	<b>0,27</b>	<b>0,007</b>	<b>0,388</b>

